Über die Absorptionsspektren des Thalliums im Gebiet von 2700—600 Å

Anregung des 6p-Elektrons (Tl I),
eines $(6s)^2$-Elektrons (Tl I^b)
oder eines $(5d)^{10}$-Elektrons (Tl I^c)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der FriedrichWilhelms-Universität
zu Berlin

Von

Wilhelm Demeter

aus Schongau am Lech

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1935

Tag der Promotion: 20. Juni 1935

Richard Fänger, Berlin-Charlottenburg, Krumme Straße 2

186

Referenten: Prof. Dr. A. Wehnelt

Prof. Dr. M. v. Laue

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über die Absorptionsserien des Thallium-Bogenspektrums (Tl I) und ihren Störungsterm $6s\ (6p)^2\ {}^4P_{1/2}$.

Auf dem Kontinuum einer H_2-Entladung werden die Absorptionsserien des Tl im 1 m-Vakuumgitterspektrographen aufgenommen; die Serie ${}^2P_1{}^0_2 \to md\,{}^2D_{3/2}$ wird bis $m = 23$ und ${}^2P_1{}^0_2 \to ms\,{}^2S_{1/2}$ bis $m = 18$ vermessen. In Tabellen sind die Linien mit Wellenlänge (int. $Å_{vac}$), Wellenzahl, Werten der oberen Terme und deren effektiven Quantenzahlen angegeben. Eine nicht diesen Serien zugehörige Linie bei 2211,42 Å bewirkt in der $ms\,{}^2S_{1/2}$-Serie eine Störung dicht bei $m = 10$. Der quantitative Verlauf der Störung in den Nachbartermen ist nicht durch eine Formel der Art darstellbar, die Langer angegeben hat. Die Linie ist der Übergang $(6s)^2\ 6p\,{}^2P_1{}^0_2 \to 6s\ (6p)^2\,{}^4P_{1/2}$ aus dem „Tl Ib"-Spektrum.

Bei Versuchen, jenseits der Seriengrenze des neutralen Thalliums Absorptionslinien aufzufinden, wurden Aufnahmen erhalten, welche die Absorptionsserien des Tl I bis zu höheren Gliednummern aufweisen, als sie bisher[1]) beobachtet wurden. Wegen der früheren Arbeiten sei auf die Zusammenstellungen bei Bacher und Goudsmit[2]) und bei Gibbs[3]) verwiesen. Absorptionsaufnahmen am Tl-Dampf wurden von Grotrian[4]), von Carroll[5]) und von Frayne und Smith[6]) durchgeführt, die sich nur bis zu 2300 Å herab erstreckten. Vor kurzem wurde von Filippov und Prokofjew[7]) die anomale Dispersion bis zu 2100 Å und von Kwater, Kremenewsky und Filippov[8]) die Absorption bis zu 2000 Å herab

---

[1]) Siehe z. B. Paschen-Götze, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922. — [2]) R. F. Bacher u. S. Goudsmit, Atomic Energy States. Mc Graw-Hill Book Comp. 1932. — [3]) R. C. Gibbs, Rev. of Modern Physics **4**, 278, 1932. — [4]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922. — [5]) I. A. Carroll, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 334, 1923. — [6]) J. G. Frayne u. A. W. Smith, Phys. Rev. **27**, 23, 1926. — [7]) A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933. — [8]) G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, C. R. de l'Ac. URSS. 1934, S. 111.

verfolgt, ohne daß hierbei Wellenlängen von Serienlinien neu vermessen wurden.

Experimentelles. Das zur Untersuchung dienende Thalliummetall (Kahlbaum) wurde mit Schmirgelpapier oberflächlich gereinigt, zerkleinert und in ein Absorptionsrohr eingebracht. Als Lichtquelle diente eine H_2-Lampe mit Al-Elektroden, die mit Preßluft gekühlt wurden. Stromquelle war ein Transformator, der etwa 2500 Volt bei Primärbelastung mit 120 Volt und 3,5 Amp. lieferte. Das Licht trat durch eine Flußspatlinse aus. Die Absorption erfolgte in einem 40 cm langen Quarzrohr, dessen mittlerer Teil mit einem Heizofen umwickelt war. Ein Nickelrohr war gut passend eingeführt, welches das Quarzrohr in der Länge des Ofens (25 cm) vor dem chemischen Angriff durch den heißen Tl-Dampf schützte. Zur Verzögerung der Destillation des Tl-Dampfes nach den kühlen Enden des Quarzrohres hin wurde reines Argon in Drucken von 100 bis 120 mm zugefügt. (Da die Absorption bei dieser Versuchsanordnung bis unter 1400 Å verfolgt wurde, durfte das Argon keinen Stickstoff enthalten.) Der Spektrograph war an das Absorptionsrohr mittels Flußspatfenster angeschlossen; der Druck im Spektrographen wurde bei 10^{-3} mm gehalten.

Zu den Aufnahmen diente ein Vakuumspektrograph, der nach Angaben von Sawyer konstruiert ist, mit einem Spiegelmetallgitter von 1 m Brennweite und $3 \cdot 5$ cm^2 geritzter Fläche; die Dispersion beträgt 17,7 Å pro mm. Es wurde in erster Ordnung in nahezu senkrechter Inzidenz gearbeitet; die Spaltbreite betrug 0,02 mm; der Plattenbereich überdeckte 2800 bis 1200 Å; auf jeder Platte war nur eine Aufnahme möglich. Es wurden Schumann-Platten von Hilger verwendet

Bei der Schichtlänge von 25 cm machte sich die Absorption des Tl-Dampfes bei etwa 630° C (0,052 mm Druck) bemerkbar; bei etwa 820° (2,5 mm) waren die $^2P^0_{1/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$-Serien bis zum 21. Gliede erkennbar, bis zum 18. vermeßbar. (Die ersten Linien des Tl I^b-Spektrums traten bei 670° auf.)

In der Fig. 1 ist eine solche Aufnahme vergrößert wiedergegeben.

Die Vermessung erfolgte gegen die Hg-Linien (λ in int. $Å_{vac}$) 2537,26 und 1849,6 Å und die Zinklinie 2139,26 Å, welche als Verunreinigungen auftraten. Für die Auswertung genügte die Annahme einer linearen Dispersion, da in annähernd normaler Inzidenz gearbeitet wurde. Die Längenvermessung wurde im Zeiss-Komparator auf $\pm$ 0,002 mm (bei sehr schwachen Linien auf $\pm$ 0,003 mm genau) durchgeführt, so daß die Linien auf 0,03

bis 0,05 Å gesichert sind. Die Aufspaltung infolge der Hyperfeinstruktur beträgt nur 0,710 cm^{-1} für den Grundterm[1]) des Tl I, sie kann also bei dem

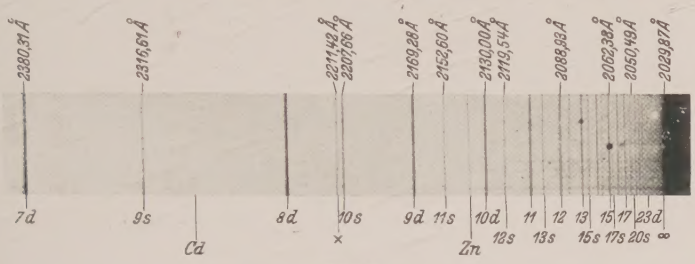

Fig. 1.

Tl I Absorptionsspektrum im Gebiet 2380—2030 Å (vergrößert 1 : 4).
Die „Störungslinie" $(6s)^2\ 6p\ {}^2P^0_{1/2} \rightarrow 6s\ (6p)^2\ {}^4P_{1/2}$ bei 2211,42 Å ist mit × bezeichnet, λ in int. $Å_{vac}$.

vorhandenen Auflösungsvermögen von 28000 in dem Gebiet von etwa 45000 cm^{-1} nicht wahrgenommen werden.

In den Tabellen 1 und 2 sind die gefundenen Linien nach Serien geordnet aufgeführt.

Tabelle 1.

Tl I. Serie $(6s)^2\ 6p\ {}^2P^0_{1/2} - (6s)^2\ md\ {}^2D_{3/2}$.

In int. $Å_{vac}$.

m	6	7	8	9	10	11
λ	2 768,74	2 380,31	2 238,52	2 169,28	2 129,96	2 105,32
ν	36 117,5	42 011,3	44 672,4	46 098,2	46 949,2	47 498,7
$m\ {}^2D_{3/2}$	13 146,7	7 252,9	4 591,8	3 166,0	2 315,0	1 765,5
n^*	2,889 1	3,889 7	4,888 6	5,887 4	6,885 0	7,883 9

m	12	13	14	15	16	17
λ	2 088,83	2 077,25	2 068,77	2 062,38	2 057,49	2 053,62
ν	47 873,7	48 140,6	48 337,9	48 487,65	48 602,9	48 694,5
$m\ {}^2D_{3/2}$	1 390,5	1 123,6	926,3	776,55	661,3	569,7
n^*	8,883 6	9,882 6	10,884 3	11,887	12,882	13,879

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931; J. Wulf, benda **69**, 70, 1931.

m	18	19	20	21	22	23
λ	2 050,49	2 047,98	2 045,90	2 044,13	2 042,58	2 041,28
ν	48 768,8	48 828,6	48 878,2	48 920,6	48 957,7	48 988,85
$m\,^2D_{3/2}$	495,4	435,6	386,0	343,6	306,5	275,3
n^*	14,883	15,872	16,861	17,871	18,922	19,965

Tabelle 2.

Tl I. Serie $(6\,s)^2\ 6\,p\ ^2P^0_{1/2} - (6\,s)^2\,m\,s\ ^2S_{1/2}$.

In int. $Å_{vac}$.

m	8	9	10	11	12
λ	2 580,91	2 316,61	2 207,66	2 152,60	2 119,61
ν	38 746,0	43 166,5	45 296,6	46 455,4	47 178,5
$m\,^2S_{1/2}$	10 518,2	6 097,7	3 967,6	2 808,8	2 085,7
n^*	3,230 1	4,242 2	5,259 1	6,2505	7,253 5

m	13	14	15	16	17
λ	2 098,40	2 084,01	2 073,73	2 066,12	2 060,33
ν	47 655,4	47 984,4	48 222,3	48 400,1	48 535,9
$m\,^2S_{1/2}$	1 608,8	1 279,8	1 041,9	864,1	728,3
n^*	8,258 9	9,259 9	10,262 8	11,269	12,275

m	18	19	20
λ	2 055,93	2 052,35	2 049,34
ν	48 639,8	48 724,65	48 796,2
$m\,^2S_{1/2}$	624,4	539,55	468,0
n^*	13,257	14,261	15,313

Übergang $(6\,s)^2\ 6\,p\ ^2P^0_{1/2} \rightarrow 6\,s\ (6\,p)^2\ ^4P_{1/2}$.

λ	2 211,42	$^4P_{1/2}$	4 044,4
ν	45 219,8	n^*	5,209 0

Die Linien der $6\,p\ ^2P^0_{1/2} \rightarrow m\,s\ ^2S_{1/2}$-Serien mit m-Werten über 13 und die Linien aus $6\,p\ ^2P^0_{1/2} \rightarrow m\,d\ ^2D_{3/2}$ mit $m > 15$ wurden nur in Intensitäten von (1), (0) oder (00) auf den Platten erhalten; sie sind am wenigsten genau vermeßbar.

Während die in den Tabellen angegebenen Werte n^* für die Termreihe $(6\,s)^2\,m\,d\,{}^2D_{3/2}$ einen monotonen Verlauf mit wachsendem m innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit aufweisen, tritt in der Serie $(6\,s)^2\,m\,s\,{}^2S_{1/2}$ eine auffallende Störung auf: Der Wert für den Term $(6\,s)^2\,10\,s$ ist 3967,6 cm^{-1} und liefert die effektive Quantenzahl $n^* = 5{,}2591$, die um 0,011 ($\pm$ 0,002) größer ist als sie einem monotonen Verlauf in den ${}^2S_{1/2}$-Termen entspricht. Auch die Werte aus den Tabellen von Bacher und Goudsmit ergeben die Abweichung dieses Termes von der Serienformel in gleichem Maße.

Eine empfindliche Größe für die Abweichung der Termwerte von einer Rydberg-Ritz-Formel ist $n^* - n$, die Differenz der beobachteten effektiven Quantenzahlen n^* von den zu den Seriengliedern gehörigen „Laufzahlen" n.

In der Fig. 2 sind die Beträge $n^* - n$ der $m\,{}^2S_{1/2}$-Terme als Ordinate und deren n-Werte als Abszisse eingezeichnet, und zwar unsere Beobachtungen als Kreuze, die Werte nach Bacher und Goudsmit als Kreise.

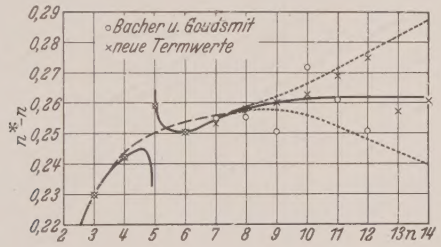

Fig. 2.

Absorptionsserie $6p\ {}^2P^0_{1/2} \rightarrow ms\ {}^2S_{1/2}$. Ordinaten: $n^* - n$. Als Abszissen n (statt der üblichen ν_n-Werte), um die Störung deutlicher sichtbar zu machen. — Die ausgezogene Kurve verbindet die beobachteten Werte, wobei für die Störungsstelle von der angenäherten Gültigkeit der Langerschen Formel Gebrauch gemacht wurde. Die gestrichelte Kurve gibt den nach einer Rydberg-Ritz-Formel zu erwartenden Serienverlauf an. Die punktierten Kurven umgrenzen den Bereich der Beobachtungsfehler. × Werte nach vorliegender Arbeit; ○ Werte nach Bacher und Goudsmit.

Die Störung ist deutlich erkennbar. Ihre Ursache ist im Auftreten einer „überzähligen" Linie 2211,42 Å dicht neben dem zum gestörten Term führenden Übergang 2207,66 Å zu erblicken. Die Linie 2211,42 Å ist schon von Cornu 1885[1]) und von Kayser und Runge[2]) aufgefunden und seitdem

[1]) A. Cornu, C. R. **100**, 1181, 1885. — [2]) H. Kayser u. C. Runge, Ann. d. Phys. **48**, 126, 1893.

häufig beschrieben worden[1][2]). Eine Intensitätsanomalie für die nahe gelegene Serienlinie 2207,66 Å wurde bei Dispersionsmessungen beobachtet[2]): Sie übertrifft die benachbarten Serienglieder an Intensität, hat also anomale Intensität und anomale Lage. Ihre Zugehörigkeit zur Serie $^2P^0_{1/2} - ms\,^2S_{1/2}$ ($m = 10$) geht aber aus der starken Kombination $^2P^0_{3/2} - 10\,s\,^2S_{1/2}$ bei 2665,57 Å hervor[3]).

Aus dem Auftreten einer Störung in einer Serie ist nach Shenstone und Russell[4]) ein Schluß auf die Natur des störenden Terms möglich — ein Verfahren, das sich auch an dem Hg I^b-Spektrum[5]) bewährte: Serien werden nur durch solche Terme gestört, welche die gleichen Symmetrieeigenschaften besitzen. Für unseren Fall ist in der ms-Serie: $J = {}^1/_2$, und die Spiegelungssymmetrie ist „gerade"; auf den Charakter der einzelnen (LS)-Vektoren („Dublett" und „S-Term") dürfen wir kein ausschlaggebendes Gewicht legen, da bei diesen hochangeregten Termen schwerer Atome schon (jj)-Kopplung in Mitwirkung tritt. In der $md\,^2D_{3/2}$-Termserie ist, wie oben erwähnt (vgl. Tabelle 2), keine Störung bemerkbar; diese Terme sind ebenfalls „gerade", haben aber $J = {}^3/_2$. *Der Störungsterm ist also wegen des verschiedenen Einflusses auf die $mS_{1/2}$- und die $mD_{3/2}$-Serie als ein „gerader" Term mit $J = {}^1/_2$ anzusprechen.* Im folgenden wird nachgewiesen werden, daß es der Term $^4P_{1/2}$ aus $(5\,d)^{10}\,6\,s\,(6\,p)^2$ ist, abweichend von einer Deutung, die von anderer Seite vorgeschlagen wurde[6]).

Besondere Beachtung verdient der *quantitative Verlauf der Störung* in der Reihe der $^2S_{1/2}$-Terme. In den bisher untersuchten Fällen gestörter Termserien[7]) hat sich eine Formel von Langer[8]) [oder eine etwas modifizierte Form[9]) derselben] bewährt:

$$\nu_n = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{\left(n + \mu + \alpha \cdot \nu_n + \dfrac{\beta}{(\nu_n - \nu_0)}\right)^2},$$

[1]) A. E. Ruark, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 199, 1925. — [2]) A. Filippov und W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933. — [3]) Weil für die Absorptionslinie 2211,42 Å von $^2P^0_{1/2}$ aus kein entsprechend starker Übergang zu $^2P^0_{3/2}$ (bei 2671,10 Å) vorhanden ist, wird deren oberer Term aus der $ms\,^2S_{1/2}$-Serie herausgenommen, in Korrektur einer früher geäußerten Vermutung [H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 503 (Anmerkung), 1933]. — [4]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932; A. G. Shenstone, ebenda **38**, 873, 1931. — [5]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 710, 1933. — [6]) A. Filippov u. W. Prokofjew, l. c. — [7]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, l. c. — [8]) R. M. Langer, Phys. Rev. **35**, 649, 1930. — [9]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **84**, 289, 1933.

worin ν_n die Termwerte, n ihre Laufzahlen (ganzzahlig), μ, α und β empirische Konstanten (stets $\beta < 0$), ν_0 die Termzahl des Störungsterms bedeuten.

Die graphische Darstellung einer Serie, welche der Rydberg-Ritz-Formel

$$\nu_n = R/(n + \mu + \alpha \cdot \nu_n)^2$$

gehorcht, würde in dem Diagramm der Fig. 2 eine monotone Kurve bedeuten, etwa wie gestrichelt eingezeichnet. Die Einführung eines Gliedes $\beta/(\nu_n - \nu_0)$ (mit $\beta < 0$) bewirkt eine Veränderung der Kurve derart, daß bei ν_0 eine Unstetigkeit auftritt: Die Punkte für $\nu_n > \nu_0$ liegen unterhalb der Kurve, jene für $\nu_n < \nu_0$ oberhalb, in einem Maß, das durch den numerischen Wert von β bewirkt wird. (Das negative Vorzeichen von β bedeutet, daß stets eine „Abstoßung" der Terme von der Störungsstelle nach beiden Seiten stattfindet.)

Das Verhalten der Termserie $ms\,{}^2S_{1/2}$ des Tl weicht von diesem Schema ab: auch Werte $\nu_n < \nu_0$ liegen unterhalb der Kurve aus der Ritz-Formel (vgl. Fig. 2). Es ist deshalb nicht möglich, die beobachtete Serie in hinreichender Genauigkeit durch eine Formel nach Art der Langerschen darzustellen.

Der Versuch, die Beobachtungen möglichst genau durch die Langersche Formel wiederzugeben, führte zu den Konstanten:

$$\alpha = -3{,}2173 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}; \quad \nu_0 = 4044{,}4\,\mathrm{cm}^{-1},$$

$$\mu = 0{,}2640;$$

$$\beta = \quad 0{,}6040\,\mathrm{cm}^{-1}; \qquad n = 3,\ 4,\ 5\ \ldots\ 11.$$

Für die einzelnen Terme wurde damit n^* und ν berechnet. Die Differenzen der beobachteten und berechneten Termzahlen sind:

$\nu_{\mathrm{beob.}} - \nu_{\mathrm{ber.}}$:	0	+6	(ν_0)	0	+5	+2	0	1	0	−1
n:	3	4		5	6	7	8	9	10	11

Die Abweichungen in den Termen mit $n = 4$, 6 und 7 überschreiten bei weitem das Maß der Beobachtungsfehler. Es ist nicht möglich, durch Zufügung eines Gliedes $\gamma/(\nu_n - \nu_0)^2$ in n^* eine bessere formelmäßige Darstellung der Terme zu erhalten. In der Fig. 2 sind die Werte $n^* - n$ als Ordinaten gegen n als Abszisse aufgetragen.

Es ist auch nicht angängig, die Abweichungen durch das Auftreten weiterer störender Terme zu deuten, da kein „gerader“ Term mit $J = {}^1/_2$ innerhalb der nächsten 20000 cm^{-1} im Tl I^b oder I^c-Spektrum auftritt, wie in den anschließenden Arbeiten gezeigt werden wird, und da auch die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen nur sehr viel höher gelegene Terme liefert.

II. Das Thalliumspektrum zwischen 2500 und 1400 Å aus der Anregung der $(6s)^2$-Schale (Tl I^b).

Auf dem Kontinuum und dem nach Ultraviolett anschließenden Viellinienspektrum des H_2 werden zwischen 2210 und 1400 Å Absorptionslinien des Thalliumdampfes beobachtet, die nicht dem Tl-Bogenspektrum angehören. Sie werden gedeutet als Übergänge eines Elektrons der $(6s)^2$-Schale bei ruhendem Valenzelektron $6p$. Die Linien werden sämtlich dem Multiplett $(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^{4,2}P$ und ^2D zugeordnet, sie gehören dem „Tl I^b"-Spektrum an. Nach der Röntgenmomenklatur liegt ein P_1-Absorptionsspektrum vor. Einige von Filippov und Prokofjew und von Kwater, Kremenewsky und Filippov aufgefundene Tl-Absorptionslinien treten auch bei uns auf, eine dort angegebene Linie wird als Übergang $(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{3/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^4P_{3/2}$ gedeutet, während von weiteren dort genannten Linien bei 2200 bis 2100 Å lediglich noch eine in dem theoretisch ableitbaren Termschema Platz findet. — Die Terme des Tl I^b stimmen gut mit denen des benachbarten Pb I-Spektrums überein. Der $^2D_{3/2}$-Term über der Tl I-Seriengrenze ist sehr diffus, die $^{4,2}P_{1/2,\,3/2}$-Terme sind mäßig scharf.

Im Emissionsspektrum des Thalliums sind seit langem[2]) Linien bekannt, die nicht in das Termschema Tl I einzuordnen sind. Ruark[3]) hat die Linien 2210,73 und 2671,10 Å dem neutralen Tl-Atom zugeschrieben, weil ihre Anregungsspannung unterhalb der normalen Ionisierungsspannung des Tl I liegt. Aus allgemeinen Gesichtspunkten ist zu erwarten, daß in der Gegend der Seriengrenze des Tl I schon Terme auftreten, welche aus der Anregung eines $6s$-Elektrons der Tl-Atomhülle $(5d)^{10}\,(6s)^2\,6p$ entstehen, wenn das Valenzelektron $6p$ seinen Platz beibehält. Es wurden Versuche eingeleitet, das Absorptionsspektrum aus der Anregung eines solchen $6s$-Elektrons zu erhalten, das analog zu früheren Spektren als Tl I^b zu bezeichnen wäre.

Während des Ganges dieser Untersuchungen erschienen Beobachtungen von Filippov und Prokofjew[4]) an der anomalen Dispersion des Tl-

[1]) Vgl. die früheren Arbeiten dieser Reihe in der ZS. f. Phys. **86**, **87** und **88** (1933 und 1934). — [2]) H. Kayser u. C. Runge, Ann. d. Phys. **48**, 126, 1893. — [3]) A. E. Ruark, Journ. Opt. Soc. **11**, 199, 1925. — [4]) A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933.

Dampfes, in denen als Ursache der starken Linie bei 2211 Å die gleichzeitige Anregung zweier Elektronen (also 6 *p und* 6 *s*) des Tl-Atoms angenommen wurde. Diese Linie[1]) deuten wir als niedrigste Anregungsstufe des 6 *p*-Elektrons allein[2]). Nach Abschluß dieser Untersuchungen erschien eine weitere Arbeit über Tl-Absorptionsspektren im Gebiet bis 2000 Å von Kwater, Kremenewsky und Filippov[3]), in der noch vier neue Absorptionslinien genannt werden, von denen wir eine bestätigen können und nur *eine* weitere theoretisch für möglich halten. Eine Zuordnung ihrer neuen Linien geben die Autoren nicht. Eine Deutung und Diskussion dieser Ergebnisse wird unten durchgeführt.

Experimentelles. Zu den Beobachtungen diente die gleiche Versuchsanordnung, die in der vorhergehenden Arbeit[4]) für die Aufnahmen der höheren Serienglieder des Tl-Bogenspektrums beschrieben wurde. Die Lichtquelle ist eine luftgekühlte Wasserstofflampe mit Flußspatlinse. Die Absorption erfolgt in Tl-Dampf bei 600 bis 900° C (0,05 bis 5 mm Druck), der sich in einem Nickelrohr (25 cm Länge) befindet, das in einem vakuumdichten Quarzrohr gut passend liegt; zur Verzögerung der Destillation sind 100 bis 160 mm reines Argon zugefügt. Der Spalt zum Vakuumspektrographen ist durch ein Flußspatfenster verschlossen. Das Metallgitter des Spektrographen liefert bei 1 m Krümmungsradius eine Dispersion von 17,7 Å/mm. Zu den Aufnahmen wurden Schumann-Platten von Hilger verwendet. Die Untersuchungen umfaßten das Gebiet 2600 bis 1200 Å in erster Ordnung.

Tabelle 1. Linien des Tl I^b-Spektrums.

Intensitäten	λ	in cm^{-1}	Übergang:	Schärfe:
(2)	2211,42 Å	45 219,8	$(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1/2}\,(6s\,6p_{1/2}\,6p_{1/2})$	scharf
(4)	2007,3 Å	49 820	$(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^4P_{3/2}\,(6s\,6p_{1/2}\,6p_{3/2})$	viol. absch.
(1)	1610 Å	62 100	$(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^2D_{3/2}\,(6s\,6p_{1/2}\,6p_{3/2})$	diffus
(10)	1489,5 Å	67 137	$(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^2P_{1/2}\,(6s\,6p_{1/2}\,6p_{3/2})$	scharf

[1]) Vgl. H. Beutler u. W. Demeter, ZS. f. Phys. **91**, 143, 1934 — [2]) Die früher (H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 495, 1933, Anmerkung S. 502) gegebene Deutung, die außerdem eine Vertauschung der Zuordnungen von 2207 und 2210 Å vorschlug, wird also nicht aufrechterhalten. — [3]) G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, C. R. de l'Acad. URSS. 1934. S. 111. — [4]) H. Beutler u. W. Demeter, ZS. f. Phys., l. c.

Die Linien des Tl I[b] wurden schon bei etwa 570° C in Absorption beobachtet; die Belichtungszeit betrug $^1/_2$ bis 3 Stunden. In der Fig. 1 sind Reproduktionen gegeben. In Tabelle 1 sind die Linien nach Wellenlängen mit Angabe von Wellenzahl und Zuordnung aufgeführt.

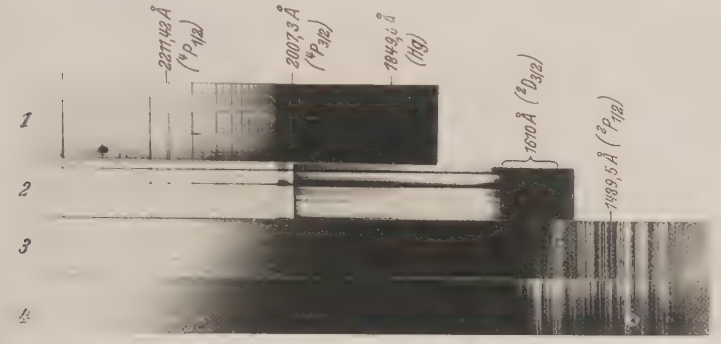

Fig. 1a. Tl-Absorption zwischen 2380 und 1350 Å; die Aufnahmen sind bei verschiedener Belichtungszeit und verschiedenen Tl-Dampfdrucken gewonnen.
4 ist eine Vergleichsaufnahme bei kaltem Tl. 3 zeigt die diffuse Absorption bei 1610 Å und die scharfe bei 1489,5 Å bei geringem Tl-Druck. 1 und 2 zeigen die Tl I-Absorption und die Linien bei 2211 und 2007 Å bei längeren Belichtungszeiten und höherem Tl-Druck.

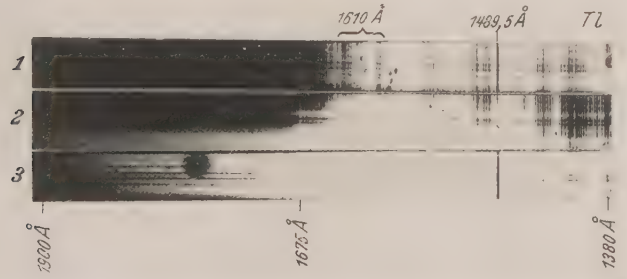

Fig. 1b. Tl-Absorption 1900 — 1380 Å (vergrößert)
1: Tl 520° Temperatur, 30 Min. Belichtung. 2: Tl „kalt", 380° Temperatur, 30 Min. Belichtung. 3: Tl 600° C Temperatur, 60 Min. Belichtung.

Deutung. Der Grundzustand des Tl-Atoms hat die Konfiguration $5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p$ und bildet die Terme $^2P^0_{1/2}$ und (7793 cm^{-1} darüber) $^2P^0_{3/2}$. Das Bogenspektrum[1]) entsteht aus der Anregung des $6\,p$-Elektrons und endet mit dessen Abtrennung seine energetische Grenze. Terme oberhalb

[1]) Siehe z. B. Paschen-Götze, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922.

dieses Energiewertes sind nur aus der Anregung fester gebundener Elektronen zu deuten, wobei in erster Linie an eins der $(6\,s)^2$-Elektronen zu denken ist. Erst bei noch höherer Anregungsenergie kann die gleichzeitige Anregung eines $6\,s$-Elektrons *und* des $6\,p$-Elektrons auftreten.

Die Anregung eines $6\,s$-Elektrons führt zu dem Schema:

$$(6\,s)^2\,6\,p \rightarrow 6\,s\,6\,p\,ml.$$

Bei Absorptionsprozessen kann aus dem $6\,s$-Elektron wegen $\Delta l = 1$ für starke optische Übergänge nur ein mp-Elektron entstehen. Die Absorptionslinien entsprechen also den Übergängen zwischen den Konfigurationen:

$$\begin{aligned} (6\,s)^2\,6\,p &\rightarrow 6\,s\,(6\,p)^2 \\ &\quad\; 6\,s\,6\,p\,7\,p \\ &\quad\;\;\; 8\,p \\ &\quad\;\;\; 9\,p \\ &\quad\;\;\; . \\ &\quad\;\;\; . \\ \text{Grenze} &\quad\;\; 6\,s\,6\,p. \end{aligned}$$

Grenzen für diese Absorptionsserien bilden die Terme $6\,s\,6\,p$ aus dem Tl II-Spektrum. Für diese Terme ist demnach ein „Kreisprozeß" möglich. Auf dem Wege des Tl I- und Tl II-Spektrums können sie erreicht werden, indem man aus dem Tl I-Grundzustand das Valenzelektron $6\,p$ ablöst und dann im $(6\,s)^2$-Tl II ein $6\,s$-Elektron zu $6\,p$ anregt; dadurch ist die Lage der $6\,s\,6\,p$-Tl II-Terme über dem Grundzustand des neutralen Tl-Atoms berechenbar. Andererseits führt das Tl I^b-Spektrum in seinen Grenzen direkt zu dieser Termgruppe: ein festeres $6\,s$-Elektron wird aus $(6\,s)^2\,6$ abgelöst, während das $6\,p$-Elektron liegen bleibt. Aus dem Termschema Fig. 3 ist diese Beziehung ersichtlich.

Im Tl II-Spektrum[1]) bildet die Konfiguration $6\,s\,6\,p$ die niedrigste Termgruppe $^3P_{0,1,2}$ und $^1P_1$. Ihre Lage über dem Tl II und Tl I-Grundzustand ist:

	Über $^1S_0$ des Tl+ cm	Über $^2P_{1/2}$ des Tl cm
$^3P_0$	49 452	98 716
$^3P_1$	52 393	101 657
$^3P_2$	61 726	110 990
$^1P_1$	75 662	124 926

[1]) I. C. Mc Lennan, A. B. Mc Lay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. S London (A) **125**, 570, 1929.

Termschema. Aus den Konfigurationen $6\,s\,6\,p\,mp$ ($m = 6, 7, 8 \ldots$) leiten sich für $m > 6$ zahlreiche Termserien ab, die wir erhalten können, indem wir zunächst die beiden p-Elektronen zusammenfassen: $(6\,p\,m\,p) = {}^{1,3}SPD$, und noch ein $6\,s$-Elektron zufügen, wodurch zwei Dublettsysteme S, P, D und ein Quartettsystem S, P, D entstehen. Nicht alle diese Terme sind in Absorption vom ${}^2P^0_{1/2}$ des Tl erreichbar. Für die Absorptionslinien gilt zunächst das Auswahlprinzip $\Delta J = 0, \pm 1$; die Regel $\Delta L = \pm 1$ ist hier ohne Bedeutung, da beim Übergang von der „ungeraden" Konfiguration $(6\,s)^2\,6\,p$ zu den „geraden" Termen aus $6\,s\,6\,p\,mp$ dem Sinn dieses Gesetzes bereits genügt wurde. Jedes Multiplett $6\,s\,6\,p\,mp$ ergibt:

$$\left.\begin{array}{ll} 6 \text{ Terme mit} & J = {}^1/_2, \\ 7 \quad ,, \quad ,, & J = {}^3/_2, \\ 4 \quad ,, \quad ,, & J = {}^5/_2, \\ 1 \text{ Term} \quad ,, & J = {}^7/_2. \end{array}\right\} \qquad (2)$$

Vom Grundterm des Tl ${}^2P^0_{1/2}$ wären demnach 13 Absorptionsserien, von ${}^2P^0_{3/2}$ aus 17 Absorptionsserien zu erhalten.

Damit wird aber nur eine obere Grenze für die Anzahl der möglichen Kombinationsserien gegeben. In Wirklichkeit treten bei weitem nicht alle diese Serien auf, da sehr viele der genannten Termgruppen von der Kombination mit dem einen oder dem anderen der beiden Tl I-Terme ${}^2P^0_{1/2}$ oder ${}^2P^0_{3/2}$ ausscheiden. Die Ursache für diese Begrenzung liegt darin, daß die Terme aus $6\,s\,6\,p\,mp$ nicht mehr reine (LS)-Kopplung aufweisen, sondern — besonders bei großen Werten von m — nach (jj)-Kopplung zu behandeln sind, da ja eine Konvergenz zu verschiedenen Seriengrenzen vorliegt.

Von besonderer Bedeutung ist die Bezeichnung als $p_{1/2}$- oder $p_{3/2}$-Elektron für das beim Absorptionsakt unversehrt gebliebene $6\,p$-Elektron: die 18 Terme aus $6\,s\,6\,p\,mp$ können so in zwei Klassen geteilt werden, solche aus $6\,s\,6\,p_{1/2}\,mp$ und aus $6\,s\,6\,p_{3/2}\,mp$. Für die Absorptionen vom Tl I-Grunddublett ergeben sich dann die Möglichkeiten (3a bis d)

$$\left.\begin{array}{l} (6\,s)^2\,6\,p_{1/2}\,{}^2P^0_{1/2} \to 6\,s\,6\,p_{1/2}\,mp, \text{ c) } (6\,s)^2\,6\,p_{3/2}\,{}^2P^0_{3/2} \to 6\,s\,6\,p_{1/2}\,mp, \\ (6\,s)^2\,6\,p_{1/2}\,{}^2P^0_{1/2} \to 6\,s\,6\,p_{3/2}\,mp, \text{ d) } (6\,s)^2\,6\,p_{3/2}\,{}^2P^0_{3/2} \to 6\,s\,6\,p_{3/2}\,mp, \end{array}\right\} \qquad (3)$$

In den Fällen a) und d) findet lediglich an *einem* Elektron eine Veränderung statt, $6\,s \to mp$; dagegen muß bei den Prozessen b) und c) außer dieser Bewegung des $6\,s$-Elektrons noch zusätzlich am „ruhenden" $6\,p$-Elektron die Spinumklappung $6\,p_{1/2} \to 6\,p_{3/2}$ (oder umgekehrt) erfolgen. Ein solcher Simultanprozeß an zwei Elektronen ist vermutlich selten

infolge der schwachen Kopplung (jj) der beiden Elektronen, und Absorptionslinien aus b) und c) müssen viel schwächer sein als solche aus a) oder d). Im folgenden betrachten wir lediglich die starken Absorptionsserien.

Die Grenzen der Serien aus Absorptionslinien, die nach (3a) entstehen, sind die Tl II-Terme aus $6\,s\,6\,p_{1/2}$, jene aus Prozessen nach (3d) die Terme $6\,s\,6\,p_{3/2}$. Die Zuordnung von Einzeltermen aus (1) zu diesen beiden Gruppen ergibt: $^3P_0^0$ und $^3P_1^0$ entstehen aus $6\,s\,6\,p_{1/2}$, dagegen $^3P_2^0$ und $^1P_1^0$ aus $6\,s\,6\,p_{3/2}$. Die Absorptionsserien nach (3a), die vom $^2P_{1/2}^0$-Tl-Term ausgehen, konvergieren also nur zu $^3P_0^0$ und $^3P_1^0$, jene nach (3b) vom Term $^2P_{3/2}^0$ ausgehenden nur zu $^3P_2^0$ und $^1P_1^0$ des Tl^+ [1]).

Die Abzählung der demnach möglichen Absorptionsserien führen wir in (4) unter der Annahme von (jj)-Kopplung für die oberen Terme durch. Zu den vier Grenztermen $6\,s\,6\,p$ des Tl^+ wird ein mp-Elektron zugefügt:

		J	$J + m\,p_{1/2}$	$J + m\,p_{3/2}$	Anzahl	Optisch erlaubt	
$6\,s\,6\,p_{3/2}$	$(^1P_1)$	1	$1/2$ $3/2$	$1/2$ $3/2$ $5/2$	5 Serien	5	von $^2P_{3/2}^0$
	$(^3P_2)$	2	$3/2$ $5/2$	$1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$	6 Serien	5	
$6\,s\,6\,p_{1/2}$	$(^3P_1)$	1	$1/2$ $3/2$	$1/2$ $3/2$ $5/2$	5 Serien	4	von $^2P_{1/2}^0$
	$(^3P_0)$	0	$1/2$	$3/2$	2 Serien	2	

(4)

Es bleiben also für die Absorption von $^2P_{1/2}^0$ aus lediglich sechs Serien mit den Grenzen $^3P_0^0$ und $^3P_1^0$ des Tl^+ übrig, für die Absorption von $^2P_{3/2}^0$ aus: 10 Serien mit den Grenzen $^3P_2^0$ und $^1P_1^0$ $6\,s\,6\,p$ Tl^+. Die nach (2) offen gebliebenen Möglichkeiten sind damit stark eingeschränkt worden: von den in (2) erwähnten 30 Serien sind nur 16 Serien in erheblicher Intensität zu erwarten, die übrigen 14 erfordern gleichzeitige Veränderungen an zwei Elektronen.

Eine besondere Betrachtung erfordert die *niedrigste Gruppe der angeregten Terme*, die für $m = 6$ gemäß

$$(6\,s)^2\,6\,p \rightarrow 6\,s\,(6\,p)^2$$

entstehen. In dieser Gruppe tritt schon infolge der großen Nähe der Elektronen (LS)-Kopplung in Mitwirkung. Dies ist erkennbar an dem besonderen Verhalten der Einzelterme aus $6\,s\,(6\,p)^2$ in bezug auf ihre Breite, das unten besprochen wird, und außerdem aus der Analogie zu dem „benachbarten" Spektrum des Pb I mit den tiefen Termen[2]) $(6\,s)^2\,(6\,p)^2$, $^3P_{0,1,2}$; $^1D_2$ und

[1]) Für die niedrigste Gruppe der Absorptionslinien, die zu $6\,s\,(6\,p)^2$ führen, ist dies nicht streng gültig. Unten wird eine besondere Behandlung dieser Gruppe durchgeführt. — [2]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926.

$^1S_0$. Die Untersuchung[1]) ihrer Zeeman-Effekte ergab, daß die Landéschen g-Faktoren nur noch mäßig gut stimmen. Es liegt also eine „gemischte Kopplung" vor, und wir verwenden beide Bezeichnungsweisen für die $6s\,(6p)^2$-Terme, um deren Besonderheiten beschreiben zu können.

Der tiefste Term der Gruppe $6s\,(6p)^2$, nämlich $^4P_{1/2}$, hatte in der $(6s)^2\,ms\,^2S_{1/2}$-Serie eine Störung bewirkt und dadurch gezeigt, daß sowohl L als auch S nicht mehr streng gequantelt sind[2]).

In $6s\,(6p)^2$ ist ein Paar äquivalenter Elektronen in der $6p$-Bahn vorhanden. Nach dem Pauli-Prinzip bleiben von der Termgruppe $^{1,3}S,\ P,\ D$ aus zwei verschiedenen p-Elektronen dann die Terme $^3P_{0,1,2}$, $^1D_2$ und $^1S_0$ übrig. In unserer Konfiguration $6s\,(6p)^2$ kommt zu diesem Multiplett noch die Aufspaltung infolge des (beibehaltenen) $6s$-Elektrons hinzu:

$$6s + (6p)^2 = 6s + \{^3P_{0,1,2}\,{}^1D_2, {}^1S_0\} = {}^2P_{1/2,\ 3/2},\ {}^4P_{1/2,\ 3/2,\ 5/2},\ {}^2D_{3/2,\ 5/2},\ {}^2S_{1/2}. \quad (5)$$

Es bleiben also infolge der Symmetriebedingungen in der Gruppe $6s\,(6p)^2$ lediglich 8 Terme von 18 Termen der Gruppen $6s\,6p\,mp$ mit $m > 6$ übrig.

Die optische Kombinationsfähigkeit dieser Terme mit den beiden Tl-Grundtermen ist im Fall einer strengen (LS)-Kopplung der Terme sp^2:

$$\begin{aligned} s^2p\,{}^2P^0_{1/2} &\to {}^2S_{1/2},\ {}^2P_{1/2,\ 3/2},\ {}^2D_{3/2}\ (\text{und schwächer} \to {}^4P_{1/2,\ 3/2}) \\ s^2p\,{}^2P^0_{3/2} &\to {}^2S_{1/2}\ {}^2P_{1/2,\ 3/2},\ {}^2D_{3/2,\ 5/2}\ (\text{und schwächer} \to {}^4P_{1/2,\ 3/2,\ 5/2}). \end{aligned} \quad (6)$$

Nach diesem Schema erfolgen die Übergänge in dem „erweiterten" Spektrum des Al: $3s^2\,3p \to 3s\,3p^2$, die von Paschen[3]) analysiert wurden (siehe unten S. 17).

In unserem Falle sind aber die Termsymbole der Russell-Saunders-Kopplung keine gute Beschreibung für die Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Beobachtungen erfordern, den Aufbau der Terme nach (jj)-Kopplung zu betrachten, weil sonst der Ausfall einiger Linien nicht deutbar wäre.

Dazu entwickeln wir die Termgruppe $6s\,(6p)^2$ aus $(6p)^2 + 6s$. In (7) wird zunächst die Gruppe $(6p)^2$ nach ihrem Aufbau aus $6p_{1/2}$ und $6p_{3/2}$ abgeleitet, indem (jj)-Kopplung als mitwirkend angesetzt wird.

$6p + 6p$		J		(L, S)	
$^1/_2$	$^1/_2$	0	(1)	$^3P_0$ $(^3D_1)$	
$^1/_2$	$^3/_2$	1	2	$^3P_1$	
$^1/_2$	$^3/_2$	(1)	(2)		$+\ {}^3P_2, {}^1D_2$ $({}^3S_1), ({}^1P_1), ({}^3D_2)$.
$^3/_2$	$^3/_2$	0 (1) 2	(3)	$^1S_0$ $(^3D_3)$	

(7)

[1]) E. Back, ZS. f. Phys. **43**, 309, 1927. — [2]) H. Beutler u. W. Demeter, l. c. Siehe Teil I. — [3]) F. Paschen, Ann. d. Phys. (5) **12**, 509, 1932.

(Die nach dem Pauli-Prinzip ausfallenden Terme sind in Klammern gesetzt.) In der letzten Spalte (LS) sind lediglich die Terme aufgeführt, die sicher zu den Konfigurationen der Zeile zugeordnet werden können, die übrigen Terme sind rechts angefügt (die ausfallenden in Klammern).

Die Richtigkeit der Zuordnung in (7) für $^3P_0$ und $^1S_0$ erkennen wir am Pb I-Spektrum, das die äußeren Elektronen $(6\,s)^2\,(6\,p)^2$ besitzt. Dort gehört nach der Analyse von Gieseler und Grotrian[1]) der tiefste Term $^3P_0$ zur niedrigeren Grenze, dem Term $^2P^0_{1/2}$ des Ions; der Term $^1S_0$ läuft zur höheren Grenze (14070 cm^{-1} darüber) $(6\,s)^2\,6\,p_{3/2}\,{}^2P^0_{3/2}$ des Pb^+ [2]). Außerdem läßt sich aus der Zugehörigkeit von $^3P_1$ des Pb I zu einer Serie mit der Grenze $^2P^0_{1/2}$ erkennen, daß in $^3P_1$ die Konfiguration $6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ vorliegt, denn für die andere nach Schema (7) bestehende Möglichkeit $6\,p_{3/2}\,6\,p_{3/2}$ wäre eine Konvergenz zu $^2P^0_{3/2}$ zu fordern.

Offen bleibt lediglich die Einzelzuordnung von $^3P_2$ und $^1D_2$ zu $6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ oder zu $6\,p_{3/2}\,6\,p_{3/2}$; es besteht eine Wahrscheinlichkeit dafür, daß $^3P_2$ aus $(6\,p_{3/2})^2$, dagegen $^1D_2$ aus $6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ entstanden ist.

Fügen wir nun ein $6\,s$-Elektron zum Schema (7) hinzu (unter Weglassung der ausfallenden Terme), so wird:

$s + 6p + 6p$	$s + (6p)^2$	J	(L, S)
$^1/_2 + \begin{cases} ^1/_2 + {}^1/_2 \\ ^1/_2 + {}^3/_2 \\ ^3/_2 + {}^3/_2 \end{cases}$	$^1/_2 + \begin{cases} 0 \quad (^3P_0) \\ 1{,}2 \quad (^3P_1) \\ 0{,}2 \quad (^1S_0) \end{cases}$	$^1/_2$ $^1/_2, {}^3/_2, {}^3/_2, {}^5/_2$ $^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2$	$^4P_{1/2}$ $^4P_{3/2}\ {}^2P_{1/2}$ $^2S_{1/2}$ $\Big\}$ + $^2D_{3/2}\ {}^2D_{5/2}$ $^4P_{5/2}\ {}^2P_{3/2}$

(8)

Das Ergebnis dieser Methode ist:

1. Der Term $^4P_{1/2}$ besitzt bei mitwirkender (jj)-Kopplung den Aufbau $6\,s\,6\,p_{1/2}\,6\,p_{1/2}$, er kann also nur schlecht von dem metastabilen Tl-Term $^2P^0_{3/2}\,(6\,s)^2\,6\,p_{3/2}$ durch Absorption erreicht werden.

2. Der Term $^2S_{1/2}\,6s(6p_{3/2})^2$ kombiniert gut nur mit dem $(6\,s)^2\,6\,p_{3/2}\,{}^2P^0_{3/2}$-Term.

3. Die beiden Terme $^4P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ haben die Struktur $6\,s\,6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ und sind von beiden tiefen Tl-Termen optisch erreichbar.

4. Mit $J = {}^3/_2$ sind noch zwei Terme möglich: $^2D_{3/2}$ und $^2P_{3/2}$, ohne daß hiernach eine sichere Entscheidung zu treffen wäre, welcher als $6\,s\,6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ und welcher als $6\,s\,(6\,p_{3/2})^2$ anzusprechen ist. Der eine kombiniert gut nur mit $Tl\,{}^2P^0_{3/2}$, der andere mit beiden $^2P^0$-Termen.

5. Mit $J = {}^5/_2$ sind zwei Terme verschiedenen Baues möglich, die jedoch wegen $\Delta J = 1$ nur mit $^2P^0_{3/2}$ optische Linien ergeben.

[1]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926. — [2]) H. Gieseler, ZS. f. Phys. **42**, 265, 1927.

Wendet man auf das $6s\,(6p)^2$-Multiplett, das normale Termlage zeigt, die Konvergenzregeln von Hund[1]) für die Zuordnung zu den „regelrechten" Grenzen $6s\,6p_{1/2}$ und $6s\,6p_{3/2}$ an, so ergibt sich für $^2D_{3/2}$ die Konfiguration $6s\,6p_{1/2}\,6p_{3/2}$, für $^2P_{3/2}$ dagegen $6s\,(6p_{3/2})^2$. Damit werden vom Grundterm des Tl folgende Übergänge „erlaubt":

$$(6s)^2\,6p\ ^2P^0_{1/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\colon {}^4P_{1/2}, {}^4P_{3/2}\ {}^2D_{3/2}\ {}^2P_{1/2}, \qquad (8a)$$

und vom metastabilen Tl-Term:

$$(6s)^2\,6p\ ^2P^0_{3/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\colon {}^4P_{3/2}\ {}^4P_{5/2};\ {}^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2};\ {}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2};\ {}^2S_{1/2}. \qquad (8b)$$

Für (8a) und den wesentlichen Teil von (8b) geben die Beobachtungen die Bestätigung. *Im Gegensatz zu den Möglichkeiten* (6) *für die Kombinationen bei* (*LS*)*-Kopplung, die z. B. bei dem „erweiterten" Al-Spektrum vorliegt, sind also von* $^2P^0_{1/2}$ *die Linien zu* $^2P_{3/2}$ *und* $^2S_{1/2}$, *von* $^2P^0_{3/2}$ *aus die Linie zu* $^4P_{1/2}$ *weggefallen.*

Paschen[2]) beschreibt in dem Al-Multiplett $(3s)^2\,3p - (3p)^2\,3s$ die Linie $^2P^0_{3/2} \rightarrow {}^4P_{1/2}$ bei 3458,230 Å; in Tl I^b ist diese Kombination äußerst schwach. Selwyn[3]) gibt $^2P^0_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ in Al bei 1932,25 Å an, deren Analogon wir in Absorption bei Tl nicht fanden. Bowen und Millikan[4]) finden $^2P^0_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ in Al bei 1762,79 Å; die entsprechende Linie fehlt auf unseren Tl-Absorptionsaufnahmen. — Der Unterschied zwischen den Übergängen in dem gut (*LS*)-gekoppelten Al I^b und unserem zu (*jj*)-Kopplung neigenden Tl I^b-Spektrum ist also stark ausgeprägt.

Über die Diffusität der Terme. Die meisten Terme aus $6s\,6p\,mp$ liegen oberhalb der Seriengrenze des Tl-Bogenspektrums. Solche Terme können durch Auger-Effekt in ein Tl$^+$-Ion und ein Elektron zerfallen, wobei die Differenz zwischen Termwert und Tl I-Seriengrenze in kinetische Energie der beiden Teilchen übergeht. Ein solcher Zerfall kürzt die Lebensdauer der Terme, welche sonst nur durch ihre Ausstrahlungswahrscheinlichkeit bestimmt ist, ganz beträchtlich ab. Infolgedessen sind die Linien zu diesen Termen auffallend stark verbreitert.

Für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zerfalls sind die Symmetrieeigenschaften der Terme maßgebend. Nach Shenstone[5]) zerfallen Terme oberhalb einer Seriengrenze dann leicht, wenn Terme gleichen Charakters zu dieser Grenze konvergieren; der „Charakter" wird durch die Werte der Quantenzahlen L und J, durch die Multiplizität und durch die Eigenschaft „gerade" oder „ungerade" bestimmt.

---

[1]) F. Hund, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1927. — [2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. (5) **12**, 509, 1932. — [3]) E. W. H. Selwyn, Proc. Phys. Soc. London **41**, 392, 1929. — [4]) J. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 150, 1925. — [5]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.

Sämtliche Terme, die wir vom „ungeraden" Grundterm des Tl $(6s)^2\,6p\,^2P^0_{1/2}$ optisch erreichen können, sind „gerade" Terme $6s6pmp$ (mit einer geraden Anzahl „ungerader" p-Elektronen).

Nur S- oder D-Terme aus dieser Gruppe können zerfallen, denn zur Tl I-Grenze $(6s)^2$ konvergieren an „geraden" Serien nur $(6s)^2\,ms$- und $(6s)^2\,md$-Terme [schließlich noch $(6s)^2\,mg$]. Dagegen sind aus $(6s)^2\,mp$ [und $(6s)^2\,mf$] lediglich die „ungeraden" Serien $m\,^2P^0_{1/2,3/2}$ (bzw. $m^2F^0_{5/2,7/2}$) möglich, welche infolge der Symmetrieabweichung den „geraden" mP-Termen aus $6s\,6p\,mp$ keine Möglichkeit zur Autoionisation bieten.

Die Auswahlregel für die Multiplizität bei der Autoionisation würde sein, daß nur Dubletterme des Tl I[b] zerfallen [falls der Unterschied zwischen Dublett- und Quartettermen bei der mitwirkenden (jj)-Kopplung genügend ausgeprägt ist], weil das Tl I-Spektrum nur solche enthält. Diese Regel konnte hier nicht geprüft werden. In der lediglich aufgenommenen niedrigsten Gruppe $6s\,(6p)^2$ sind nämlich an Quartettermen nur ^4P-Terme vorhanden (Pauli-Prinzip), und diese sind schon als „gerade" P-Terme nicht fähig, schnell zu zerfallen.

Es folgt also für die Absorptionslinien von $^2P^0_{1/2}$ aus das Verhalten:

Linie:	$^2P^0_{1/2} \to {}^4P_{1/2}$;	$^2P^0_{1/2} \to {}^4P_{3/2}$;	$^2P^0_{1/2} \to {}^2D_{3/2}$;	$^2P^0_{1/2} \to {}^2P_{1/2}$	(9a)
Schärfe:	scharf	scharf	diffus	scharf	

d. h. wir erwarten drei scharfe und eine diffuse Absorptionslinien vom Tl-$^2P^0_{1/2}$-Term.

Die Aufnahmen bei geringen Tl-Dampfdrucken und Temperaturen bestätigen diese Überlegung: nur ein Term ($^2D_{3/2}$) ist auffallend (ungefähr symmetrisch) verbreitert. Der $^4P_{1/2}$-Term[1]) liegt unterhalb der Seriengrenze des Tl I, kann also nicht zerfallen. Der $^4P_{3/2}$-Term liegt sehr dicht über der Seriengrenze, er zeigt eine schwache Abschattierung zu größeren Energiewerten, ist als fast scharf zu bezeichnen. Der $^2P_{1/2}$-Term ist recht scharf.

Für die Linien vom energiereicheren $^2P_{3/2}$-Term des Tl I, die also erst bei höheren Tl-Drucken und Temperaturen in Absorption erscheinen können, ist zu erwarten:

Linie:	$^2P^0_{3/2} \to {}^4P_{3/2}$;	$\to {}^4P_{5/2}$;	$\to {}^2D_{3/2}$;		
Schärfe:	scharf	scharf	diffus		
Linie:	$\to {}^2D_{5/2}$;	$\to {}^2P_{1/2}$;	$\to {}^2P_{3/2}$;	$\to {}^2S_{1/2}$	(9b)
Schärfe:	diffus	scharf	scharf	diffus	

[1]) H. Beutler u. W. Demeter, l. c.

Auf unseren Aufnahmen konnten wir diese Gruppe nicht erhalten. Dagegen ist es den russischen Autoren[1]) gelungen, einige dieser Linien bei höheren Temperaturen zu finden.

Abschätzung der Terme. Um die Lage der Terme des Tl I^b-Spektrums abzuschätzen, benutzen wir die früher bewährte Methode: wir ziehen zum Vergleich das Bogenspektrum des im periodischen System folgenden Elements heran. Wir vergleichen die Konfigurationen $6\,s\,6\,p\,m\,p$ mit $(6\,s)^2\,6\,p\,m\,p$ des Pb I[2]), indem wir einmal zur Grenze des $6\,s\,6\,p$ (Tl^+), das andere Mal zu $(6\,s)^2\,6\,p$ (Pb^{++}) ein p-Elektron anlagern. In der Tabelle 2 ist dieser Vergleich durchgeführt; außerdem sind in der ersten Spalte die entsprechenden Werte $m\,p$ für die Anlagerung an $(6\,s)^2$ in Tl I angegeben.

Tabelle 2.

Vergleich der Tl I^b-Terme mit den entsprechenden der benachbarten Spektren.

Tl I $(6\,s)^2 + m\,p$	Tl I^b $6\,s\,6\,p + m\,p$		Pb I $(6\,s)^2\,6\,p + m\,p$	
	Bezogen auf:		Bezogen auf:	
	$^3P_1^0$	$^1P_1^0$	$^2P_{1/2}^0$	$^2P_{3/2}^0$
cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
$m = 6$ $^2P_{1/2}^0$: 49 264,2	$^4P_{1/2}$: 56 437	$^2P_{1/2}$: 57 789	$^3P_0$: 59 821	
	$^4P_{3/2}$: 51 840		$^3P_1$: 52 004	
			$^3P_2$: 49 173	(63 243)
$^2P_{3/2}^0$: 41 471,5	$^2D_{3/2}$: 39 550		$^1D_2$: 38 365	
	$^2P_{1/2}$: 34 520		$^1S_0$: 30 365	(44 435)
$m = 7$ $^2P_{1/2}$: 15 104,6			1_1: 16 906	
			2_0: 15 424	
$^2P_{3/2}$: 14 103,4			3_1: 15 149	
			4_2: 15 014	

Es zeigt sich — entsprechend früheren Fällen — eine *besonders gute Übereinstimmung zwischen* Pb I *und* Tl I^b. Die Abschätzung des Spektralgebietes, in dem die ersten I^b-Absorptionslinien auftreten, konnte deshalb von vornherein folgendermaßen geschehen: Die Grenzen $6\,s\,6\,p$ der I^b-Serien über dem Tl I-Grundterm sind bekannt (1.); von diesen Werten wurden die Beträge der Anlagerung $(6\,s)^2\,6\,p + 6\,p$ aus dem Pb I-Spektrum [oder auch aus dem Tl I-Spektrum $(6\,s)^2 + 6\,p$] abgezogen; die Differenzen bedeuten die Wellenzahlen der Tl I^b-Linien.

[1]) G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, l. c. — [2]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926.

Auch die Aufspaltungen aus der zusätzlichen Multiplizität im Quartett-Dublettsystem des Tl I^b (gegenüber Triplett-Singulett in Pb I) werden teilweise berücksichtigt. Wir setzen näherungsweise $^4P_{1/2}$, $^4P_{3/2}$ (und $^4P_{5/2}$) des Tl I^b den entsprechenden $^3P_0$, $^3P_1$ (und $^3P_2$)-Termen des Pb I gegenüber; für die neu entstehenden $^2P_{1/2, 3/2}$-Terme des Tl I^b kann der Vergleich näherungsweise mit Hilfe der Pb-Terme $^3P_1$ und $^3P_2$ durchgeführt werden, indem diese von der obersten Grenze $6\,s\,6\,p\,^1P_1$ des Tl^+ abgezogen werden.

Zuordnung der beobachteten Linien. In den Einzelheiten erfolgte die Zuordnung der Linien nach den dargestellten Gesetzmäßigkeiten über die Aufspaltung, Diffusität und Abschätzung der Termwerte, was dadurch einzuschränken ist, daß teilweise die angegebenen Regeln an Hand der Beobachtungen entwickelt wurden.

Unabhängig von den anderen Termen ergibt sich die Bezeichnung des oberen Terms der Linie 2211,42 Å im diskreten Spektrum[1]) als $^4P_{1/2}\,6s(6p)^2$. Aus der Beobachtung einer schwachen Störung in der $ms\,^2S_{1/2}$-Tl I-Serie folgt, daß der überzählige Term ein „gerader" Term mit $J = {}^1/_2$ ist. Aus der Abschätzung aller Möglichkeiten höherer Anregung der Tl-Schalen (als solcher im Tl I) geht hervor, daß als niedrigste solche Anregungsgruppe $6\,s\,(6\,p)^2$ zu erwarten ist. Diese Gruppe bildet drei Terme mit $J = {}^1/_2$, die bei Mitwirkung von (LS)-Kopplung als $^4P_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ und $^2S_{1/2}$ zu bezeichnen sind. Als tiefster Term ist bei regelrechter Lage des Multipletts $^4P_{1/2}$, bei „verkehrter" $^2S_{1/2}$ zu erwarten. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist zu entscheiden.

Einen Anhaltspunkt gewinnen wir schon aus dem Vergleich mit dem Pb I-Spektrum (siehe Tabelle 4), in dem das $(6\,s)^2\,(6\,p)^2$-Multiplett regelrecht liegt. Daraus ist $^4P_{1/2}$ als tiefster, $^2P_{1/2}$ als mittlerer und $^2S_{1/2}$ als höchster Term aus $6\,s\,(6\,p)^2$ zu erwarten.

Weiterhin läßt sich der Betrag der Störung der $ms\,^2S_{1/2}$-Serie des Tl I zur Deutung der Natur des störenden Terms auswerten. Ein quantitatives Maß für die Störung ist durch den Zahlenwert des Faktors β in der Langerschen Formel (siehe S. 6) gegeben. Der Wert von β liegt in den Fällen, die Shenstone und Russell[2]) berechnet haben, in der Regel zwischen 30 und 600 cm^{-1}; dann handelt es sich um einen fremden Term des gleichen Charakters, den die gestörte Serie aufweist; d. h. also: es ist die gleiche Multiplizität, gleicher L- und J-Wert und gleiche Spiegelungssymmetrie vorhanden. In der $ms\,^2S_{1/2}$-Serie des Tl I beträgt dagegen β nur 0,604 cm^{-1}; daraus ist zu schließen, daß der Störungsterm nicht streng

[1]) H. Beutler u. W. Demeter, l. c. — [2]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932.

den Seriencharakter besitzt. Aus diesem Grunde scheidet die Möglichkeit aus, daß der Term $6s\,(6p)^2\,{}^2S_{1/2}$ der Störungsterm ist [wie bei „verkehrter" Lage des $6s\,(6p)^2$-Multipletts zu erwarten wäre]. Der Term $6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1/2}$ dagegen vermag die Art der Störung zu deuten. Dieser Term ist „gerade" und hat $J = 1/2$; auf Grund seiner unvollkommenen (LS)-Kopplung könnte er $ms\,{}^2S_{1/2}$ des Tl I (und nur diese Serie, denn es ist die einzige „gerade" mit $J = 1/2$) stören. Die Größe von β spricht für eine Störung aus (jj)-Kopplung, wie aus dem Vergleich[1]) mit der Störung in $mp\,P_1$ des Hg I vom Betrage $\beta = 3$ hervorgeht.

Die (jj)-Kopplung in $6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1/2}$ wird durch seine verschiedene Kombinationsfähigkeit mit $(6s)^2\,6p\,{}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ bewiesen; die letztgenannte Linie ist sehr viel schwächer als die erste[2]). Daraus kann dem ${}^4P_{1/2}$-Term in (jj)-Kopplung die definierte Struktur $1/2,\ (6s\,6p_{1/2}\,6p_{1/2})$ zugeschrieben werden.

Oberhalb der Seriengrenze liegen drei Absorptionslinien, von denen zwei scharf, die dritte (in der Mitte liegende) sehr diffus ist. Diese diffuse Linie ist nach (9a) eindeutig dem Übergang ${}^2P^0_{1/2} \to {}^2D_{3/2}$ zuzuordnen. Damit bleibt für die beiden anderen Linien nur ${}^4P_{3/2}$ bzw. ${}^2P_{1/2}$ als oberer Term übrig.

Um diese beiden Terme zuzuordnen, führen wir eine Abschätzung der Termlagen durch, die von der Gruppe $(6s)^2\,(6p)^2$ des Pb I ausgeht. In Pb I ist die Reihenfolge der Einzelterme: ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^3P_2$; ${}^1D_2$; ${}^1S_0$, wofür die Zahlenwerte aus Tabelle 2 zu ersehen sind. Aus der Gruppe ${}^3P_{0,1,2}$ entsteht bei Zufügung eines $6s$-Elektrons ${}^4P_{1/2,3/2,5/2}$ und (bei antiparalleler Spinrichtung) ${}^2P_{1/2,3/2}$. Deshalb ist zu erwarten, daß die Termdifferenz $\Delta\nu\,({}^4P_{1/2} - {}^4P_{3/2})$ in der gleichen Größenordnung liegt wie $\Delta\nu\,({}^3P_0 - {}^3P_1)$ in Pb I, wodurch ${}^4P_{3/2}$ der tiefere Term wird — was ja auch im „regelrechten" Multiplett plausibel ist. Zum Vergleich geben wir in (11) zu diesen Werten noch die Aufspaltung $\Delta\nu\,({}^3P_0 - {}^3P_1)$ in Hg I an.

Hg I $6s\,6p$	Tl I[b] $6s\,(6p)^2$	Pb I $(6s)^2\,(6p)^2$
$\Delta\nu\,({}^3P_0 - {}^3P_1)$ 1767,3 cm^{-1}	$\Delta\nu\,({}^4P_{1/2} - {}^4P_{3/2})$ 4500 cm^{-1}	$\Delta\nu\,({}^3P_0 - {}^3P_1)$ 7817 cm^{-1}

(11)

Auch für die am weitesten im Ultraviolett bei 1489 Å liegende scharfe Linie, ${}^2P^0_{1/2} \to {}^2P_{1/2}$, können wir eine Abschätzung (12) angeben, indem wir die Multiplettaufspaltung $\Delta\nu\,({}^4P_{3/2} - {}^2P_{1/2})$, die aus ${}^3P_1\,(6p)^2 + 6s$

[1]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932. — [2]) Siehe oben den Vergleich mit dem Al-Spektrum (S. 17).

zustande kommt, mit den Aufspaltungen $({}^3P_1 - {}^1P_1)$ aus $6s\,6p$ in Hg I vergleichen und in Tl II, das die Grenzen der auf den beiden Tl I^b-Termen entstehenden Serien bildet. In Pb I ist kein Vergleich wegen des Ausfalls des $(6p)^2\,{}^1P_1$-Terms möglich.

Hg I $6s\,6p$	Tl I^b $6s\,(6p)^2$	Tl II $6s\,6p$
$\Delta\,\nu\,({}^3P_1 - {}^1P_1)$: 14 656 cm^{-1}	$\Delta\,\nu\,({}^4P_{3/2} - {}^2P_{1/2})$: 17 310 cm^{-1}	$\Delta\,\nu\,({}^3P_1 - {}^1P_1)$: 23 275 cm^{-1}

(12)

Aus dem Vergleich von (11) mit (12) geht hervor, daß eine Vertauschung der Terme in der Zuordnung zu ${}^4P_{3/2}$ und ${}^2P_{1/2}$ nicht möglich ist.

Deutung der Beobachtungen von Kwater, Kremenewsky und Filippov und von Filippov und Prokofjew. Die Linie 2211 Å $({}^2P_{1\,2}^0 \rightarrow {}^4P_{1\,2})$ ist in Emission bereits von Cornu[1]) und von Kayser und Runge[2]), dann von Ruark[3]) und von Loyarte[4]) beschrieben worden. In Absorption wurde sie von Filippov und Prokofjew[5]) aufgefunden. Letztere Autoren haben versucht, den oberen Term dieser Linie noch durch eine weitere Absorptionslinie bei 2671 Å zu sichern, die (bei höherer Tl-Temperatur) von ${}^2P_{3/2}^0$ ausgeht — ohne daß dies gelungen wäre. Auch Kwater, Kremenewsky und Filippov[6]), die bei noch höheren Tl-Drucken arbeiteten, fanden keine entsprechende Linie.

Schon bei Kayser und Runge ist die Emissionsintensität der Linie 2211 Å mit (6) angegeben, dagegen ist eine Linie 2671 Å gar nicht verzeichnet.

Dies wurde nach unseren Ableitungen erklärt: Der Term $6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1\,2}$ ist wegen mitwirkender (jj)-Kopplung noch als $6s\,6\,p_{1\,2}\,6\,p_{1/2}$ zu bezeichnen und deswegen von $(6s)^2\,6\,p_{3/2}\,{}^2P_{3\,2}^0$ nur unter einer simultanen Veränderung an zwei Elektronen erreichbar, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit viel geringer ist. Die aufgefundene geringe Intensität dieser Linie ist also als Stütze unserer Deutung zu werten. — In Emission hat Ruark diese Linie bei 2671,10 Å beschrieben, die von Huppers[7]) zuerst gefunden wurde. Wenn dort die Intensitäten von 2671 und 2210 Å als gleich angegeben werden, bildet dies noch keinen Widerspruch zu den anderen Autoren oder zu unserer Deutung, denn die photographische Wiedergabe von 2210

[1]) A. Cornu, C. R. **100**, 1181, 1885. — [2]) H. Kayser u. C. Runge, Ann. d. Phys. **48**, 126, 1893. — [3]) A. E. Ruark, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 199, 1925. — [4]) R. Loyarte, Phys. ZS. **30**, 923, 1929. — [5]) A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933. — [6]) G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, C. R. de l'Acad. URSS. 1934, S. 111. — [7]) W. Huppers, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 48, 1914.

gegen 2671 Å ist auf gewöhnlichen Platten um mehr als eine Zehnerpotenz schlechter.

Über der Grenze der Nebenserien von $^2P^0_{1/2}$ aus, also jenseits 2029 Å, haben Kwater, Kremenewsky und Filippov eine „Bande" beschrieben, die bei 2007 Å liegt und nach Violett abschattiert ist. Auf unseren Aufnahmen tritt diese deutlich hervor: bei geringem Tl-Druck erscheint eine mäßig scharfe Linie, bei höheren verbreitert diese sich nach kurzen Wellen hin und absorbiert alles Licht bis zu 1500 Å herab. Diese Linie zeigt also dasselbe Verhalten, das häufig bei Linien des I^b-Spektrums gefunden wurde,

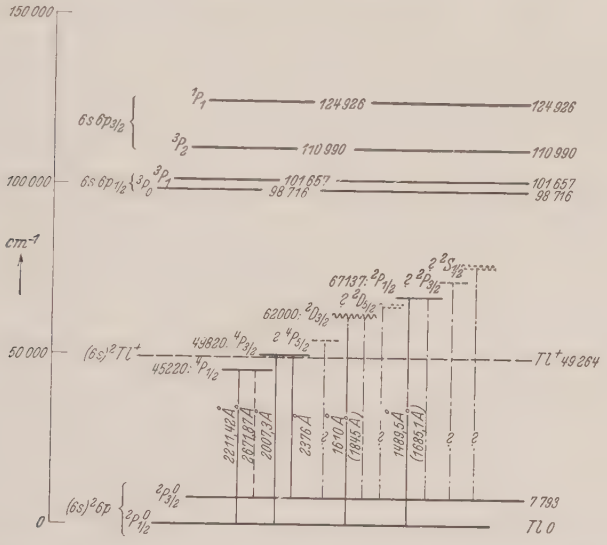

Fig. 2. Termschema des Tl I^b. Die Grenze des Tl I bei 49 264 cm^{-1} ist gestrichelt eingezeichnet. Die „scharfen" Tl I^b-Terme sind ausgezogen, die diffusen wiedergegeben. Ein schwacher (von Ruark gefundener) Übergang bei 2671,87 Å ist gestrichelt, noch nicht gefundene, zu erwartende Linien sind strichpunktiert dargestellt.

die dicht über der Grenze einer Serie liegen und für die eine Autoionisation nur in geringem Grade (wegen Symmetrieverbot) auftritt, so z. B. bei Hg I^b: 833 Å. Wegen dieses Intensitätsverlaufs tragen wir kein Bedenken, von einer „Linie" zu sprechen und nicht von einer „Bande" und ihren Ursprung im I^b-Spektrum zu suchen. Wie oben erwähnt, ordnen wir 2207 Å dem Übergang $^2P^0_{1/2} \rightarrow {}^4P_{3/2}$ $(6\,s\,(6\,p)^2)$ zu.

Dieser obere Term sollte nach (9b) auch von $^2P^0_{3/2}$ angeregt werden, also in Absorption erscheinen, wenn thermisch genügend zahlreich metastabile $^2P^0_{3/2}$-Tl-Atome angeregt werden. Kwater, Kremenewsky und

Filippov finden eine solche diffuse, violett abschattierte Linie bei 2376 Å, die wir demnach als Übergang $^2P^0_{3/2} \rightarrow {}^4P_{3/2}\, 6\,s\,(6\,p)^2$ deuten.

Ferner haben die genannten Autoren Linien bei 2205,5, 2169,5 und 2150,1 Å in der Absorption des heißen Tl-Dampfes beobachtet. Unser Termschema (Fig. 2), das die theoretischen Ableitungen und die Deutungen zusammenfaßt, erlaubt, daß in diesem Spektralgebiet (über 2000 Å) lediglich noch eine Absorptionslinie im heißen Tl-Dampf auftritt, und zwar $^2P^0_{3/2} \rightarrow {}^4P_{5/2}$. Diese Linie dürfte viel schärfer sein als 2007 Å, da der Term $^4P_{5/2}$ beträchtlich höher über $^1S_0$ des Tl^+ liegt als $^4P_{3/2}\,[6\,s\,(6\,p)^2]$; vielleicht ist es die bei 2205,5 Å beobachtete Linie. Möglicherweise sind die beiden Linien 2170 und 2150 Å durch Verunreinigungen verursacht. So stimmt die Linie 2169,5 Å innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit mit der Pb-Absorptionslinie 2170,00 Å überein, für die andere Linie läßt sich allerdings keine so einfache Deutung angeben.

III. Das Thalliumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(5d)^{10}$-Schale (Tl I^c).

Anhang: Vergleich des Tl I^c-Spektrums mit den Termen aus der ultraweichen Röntgenstrahlung.

Auf dem Kontinuum einer He-Entladung werden in Tl-Dampf Absorptionslinien im Gebiet 900 bis 600 Å aufgefunden, deren Ursache in der Anregung der $(5d)^{10}$-Schale des neutralen Tl-Atoms $(5d)^{10}(6s)^2 6p_{1/2}$ erblickt wird, weil diese Linien jenseits der Ablöseenergie eines $6p$- oder eines $6s$-Elektrons gelegen sind. In der Röntgennomenklatur liegt ein $O_{IV,V}$-Absorptionsspektrum vor. Um den Anschluß an die optischen Spektren zu betonen, wird das Spektrum als Tl I^c bezeichnet. — Die beobachteten Linien sind von sehr verschiedener Schärfe. Daraus wird abgeleitet, daß die angeregten Terme in ihrem Aufbau noch Mitwirkung von (LS)-Kopplung zeigen und daß der Zerfall der Terme $((5d)^9(6s)^2 6p_{1/2})\,mp, mf$ leichter in $(5d)^{10}(6s)^2$ + Elektron als in $(5d)^{10}6s6p_{1/2}$ + Elektron erfolgt, obgleich bei letzterem Prozeß weniger kinetische Energie der beiden Teilchen entsteht. Im Anhang werden die Terme $O_{IV,V}$ aus der Röntgenemission, die den Übergang von Elektronen aus der $(5d)^{10}$-Schale ins Niveau der Leitungselektronen im festen Metall bedeuten, mit den Anregungsspannungen eines $(5d)^{10}$-Elektrons im gasförmigen Atom verglichen.

Experimentelles. Das zur Untersuchung verwendete Tl-Metall (Kahlbaum) wurde nach oberflächlicher Reinigung in ein Absorptionsrohr aus Quarz von 20 cm Länge eingebracht, das in die früher beschriebene Apparatur[1]) mit Hilfe von Übergangsstücken (Quarz zu Supraxglas) eingesetzt wurde. Das Quarzrohr wurde mittels Umwicklung mit Chromnickeldraht elektrisch auf etwa 750° C geheizt. Bei diesen Temperaturen findet schon eine beträchtliche Reaktion des Tl-Dampfes mit der Quarzwand statt. Da beim Erstarren von Tl-Tröpfchen am Quarz leicht ein Springen der Quarzwand auftritt, wurde das Thallium nach dem ersten Erhitzen dauernd in geschmolzenem Zustand gehalten (bei $> 350°$ C).

Als Lichtquelle diente das He-Kontinuum aus einer schwach kondensierten Entladung in He von etwa 15 mm Druck. Im Gebiet von 1000

[1]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 495, 1933.

bis 600 Å wurden bei Tl-Temperaturen über 700° einige deutliche Absorptionslinien aufgefunden (siehe Fig. 1). Ferner wurden Aufnahmen mit dem Viellinienspektrum des H_2 (etwa 900 bis 1660 Å) durchgeführt,

Fig. 1.
Tl-Absorptionslinien auf dem He-Kontinuum (unten: Vergleichsaufnahme).

auf denen aber nur die Absorption der Tl I^b-Linie bei 1489 Å erkennbar war[1]). — Die Vermessung der Platten erfolgte gegen Neon- und H-Lyman-Linien und ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

Tabelle 1. Linien des Tl I^c-Spektrums.

Schärfe	Intensität	λ	ν (in cm^{-1})
Scharf	(2)?	890,9? Å	112 250
Diffus	(6)	887,1—884,1	112 730—113 100
„	(6)	881,2—878,7	113 500—113 800
Sehr diffus	(3)	827,5—823,2	120 900—121 500
Fast scharf	(2)	822,5	121 570
Diffus	(3)	785,5—784,5	127 300—127 470
Scharf	(2)	682,65	146 470
„	(0)?	665,17?	150 340
„	(0)	651,42	153 510

Deutung. Die bei 800 bis 600 Å aufgefundenen Linien liegen weit jenseits der Grenze des Tl I-Spektrums (2029 Å) und auch jenseits der Grenzen des Tl I^b-Spektrums (bei 1100 bis 900 Å). Für die Absorption ist also die Anregung noch fester gebundener Elektronen, als es $6\,p$ und $6\,s$ in der Tl-Atomhülle $(5\,p)^6\,(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p$ sind, anzunehmen.

Allerdings ist auch die gleichzeitige Anregung von zwei sehr locker gebundenen Elektronen, also von $6\,s$ *und* $6\,p$, fähig, Absorptionslinien in diesem Gebiet zu verursachen. Folgende Übergänge wären nach der Theorie ($\Delta l_1 = \pm 1$, $\Delta l_2 = 0, 2$) zu erwarten:

$$\left.\begin{array}{l} 6\,s\,6\,s\,6\,p \rightarrow \begin{matrix} 6\,s\,7\,s\,ms \\ 6\,s\,7\,s\,md \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \rightarrow 6\,s\,6\,p\,mf, \quad \text{oder} \rightarrow \begin{matrix} 6\,s\,7\,p\,mf \\ 6\,s\,7\,p\,mp \end{matrix} \\ \text{oder} \quad \rightarrow \begin{matrix} 6\,s\,6\,d\,ms \\ 6\,s\,6\,d\,md \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \rightarrow 6\,s\,5\,f\,mp. \end{array}\right\} \quad (1)$$

[1]) Vgl. Teil II, Fig. 1b, die mit dieser Apparatur gewonnen wurde.

Als neue Seriengrenzen kommen daraus zu $6s\,6p$, das schon im I^b-Spektrum auftrat, noch hinzu:

$$Tl^+: \quad 6s\,7s;\ 6s\,7p;\ 6s\,6d \text{ und } 6s\,5f.$$

Von diesen liegt $6s\,7s$ ($^3S_0$ und $^1S_0$ des Tl^+ bei 154470 und 157261 cm^{-1} über $6p\,^2P^0_{1_2}$ des Tl), also zu niedrig, um einen Teil der beobachteten Linien erklären zu können. Die anderen möglichen Grenzterme liegen höher bei:

$$\left.\begin{array}{rl} 6s\,6d\,^1D_2: & 164428\ cm^{-1} \\ {}^3D_2: & 165700\ \text{„} \\ 6s\,7p\,^3P_1: & 168841\ \text{„} \\ {}^1P_1: & 175470\ \text{„} \\ 6s\,5f\,^3F_2: & 185486\ \text{„} \end{array}\right\} \qquad (2)$$

Wird die Lage der tiefsten Terme der Serien (1), die zu diesen Grenzen (2) konvergieren, nach unserem üblichen Verfahren abgeschätzt, so entstehen Schwierigkeiten für die Deutung der langwelligen, bei > 750 Å gefundenen Absorptionslinien, weil die von den genannten Grenzen zu subtrahierende Bindungsenergie ms bzw. mp, md in allen Fällen zu klein bleibt, um so niedrig liegende Terme zu bilden. Man müßte sich dazu entschließen, die auftretenden Linien so zu deuten, daß fast jede von ihnen einem anderen der in (1) genannten Absorptionssysteme angehört, was eine wenig befriedigende Deutung darstellt.

Zu dieser Schwierigkeit bei der Annahme einer Simultananregung von zwei Elektronen tritt noch die weitere hinzu, die sich aus der Betrachtung der Intensitätsverhältnisse ergibt. In früher untersuchten Fällen war beobachtet worden, daß die Anregung eines einzelnen Elektrons der nächsttieferen Schale stets die Intensität jener Absorption bei weitem übertrifft, die mit der Simultananregung zweier äußerer Elektronen verknüpft ist. Beim Tl kann *ein* Elektron der nächsttieferen $(5d)^{10}$-Schale Absorptionslinien in diesem Spektralgebiet erzeugen. Diese Schale hatte beim Hg (in der Konfiguration $(5d)^{10}(6s)^2$ eine sehr intensive Absorption erzeugt; eine Abschätzung — gestützt auf die Messungen[1]) der Dispersion des Hg-Dampfes im Ultraviolett — zeigte, daß die Übergangswahrscheinlichkeit ($f = 1$) der 1849 Å-Linie ($6s - 6p$) von der Übergangswahrscheinlichkeit der Linien bei 1100 Å ($5d - 6p$) noch übertroffen wird. — Beim Tl haben wir oben die Simultananregung $6s + 6p$ erwogen; nach den Erfahrungen über solche Elektronensprünge ist ihnen ein f-Wert von der

[1]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **83**, 234, 1933.

Größenordnung 0,01 bis 0,001 zuzuordnen[1]). Weiterhin ist anzunehmen, daß der f-Wert für die Anregung eines $(5\,d)$-Elektrons in Tl $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p$ nicht um mehrere Zehnerpotenzen geringer als in Hg $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ ist, wo er etwa 2 beträgt. D. h. also: aus der Anregung eines $5\,d$-Elektrons ist in Tl $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p$ eine stärkere Absorption zu erwarten als aus der Simultananregung von $6\,s + 6\,p$.

Seriengrenzen: Bei der Anregung eines $5\,d$-Elektrons des Grundzustandes des Thalliums findet der Übergang statt:

$$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p_{1/2} \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p_{1/2}\,mp,\ mf,$$

da ein $5\,d$-Elektron optisch (gemäß $\Delta l = \pm 1$) nur mp oder mf bilden kann. Die gemeinsame Grenze dieser Serien ist:

$$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p_{1/2}.$$

Die Lage von Termen aus dieser Konfiguration ist nicht aus dem Tl-Funkenspektrum bekannt. Es ist aber möglich, eine Abschätzung durchzuführen, die sie innerhalb gewisser Grenzen einschränkt.

Zu diesem Zweck gehen wir von den Termen $(5\,d)^9\,(6\,s)^2$ aus, deren Lage in dem Tl III-Spektrum von Mc Lennan, Mc Lay und Crawford[2]) bei 63084 und 81702 cm^{-1} über $(5\,d)^{10}\,6\,s\,{}^2S_{1/2}$ des Tl^{++} fixiert wurde. In der Fig. 2 sind diese Terme in bezug auf den Normalzustand des Tl berechnet und eingezeichnet. Für die Abschätzung der $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$-Terme setzen wir die Energie der Anlagerung $(5\,d)^9\,(6\,s)^2 + 6\,p$ näherungsweise gleich der Energie aus $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + 6\,p$ des Pb II-Spektrums — ein Verfahren, das sich des öfteren bewährt hat und das hier ebenso gute Werte liefern dürfte wie bei der Abschätzung der Hg I^b-Terme aus dem Tl I-Spektrum. Die Analyse des Pb II-Spektrums von Gieseler[3]) gibt für die Anlagerungsenergien $({}^2P_{1/2})$ 121256 und $({}^2P_{3/2})$ 107186 cm^{-1}. Diese Beträge bringen wir in Fig. 2 von den $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{5/2,\,3/2}$-Werten des Tl III in Abzug und erhalten den Bereich von 155000 bis 188500 cm^{-1} (über dem Grundterm ${}^2P^0_{1/2}$ des Tl) für die wahrscheinliche Lage der Termgruppe aus der Konfiguration $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$. Mit Hilfe dieser Grenzen werden wir unten die Lage der Terme $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp$ des Tl I^c mit Hilfe des Pb I-Spektrums abschätzen.

Zunächst sei die Natur der Terme betrachtet, welche die Seriengrenzen bilden. Nach der Theorie hat das Dublett $(5\,d)^9\,{}^2D_{5/2,\,3/2}$ verkehrte Term-

[1]) A. Filippov u. M. Kremenewsky, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 299, 1932. — [2]) J. C. Mc Lennan, A. B. Mc Lay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 50, 1929. — [3]) H. Gieseler, ZS. f. Phys. **42**, 265, 1927.

lage; die Zufügung eines $6\,p_{1_2}$-Elektrons liefert in (LS)-Kopplung Terme aus der Gruppe $^{1,3}P, D, F$ mit den J-Werten:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a) für } p_{1/2} + {}^2D\text{: } J = 2,\ 3;\ 1,\ 2, \\ \text{b) für } p_{3/2} + {}^2D\text{: } J = 4,\ 3,\ 2,\ 1;\ 3,\ 2,\ 1,\ 0. \end{array}\right\} \quad (3)$$

Einzelne Terme der Gruppe $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ waren im Hg I^b-Spektrum aufgetreten, und zwar $^3P_2$[1]), $^1P_1^0$, $^3P_1^0$ und $^3D_1^0$, die wegen ihrer Energiewerte und ihrer unterschiedlichen Schärfe recht gut nach der (LS)-Kopplung beschrieben werden konnten. Deshalb glauben wir guten Grund zu haben, auch die Terme aus $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ im Tl$^+$ („Tl II^{bc}") als ein (LS)-Multiplett anzusehen, das „verkehrte" Termlage hat. In Analogie zum Hg I^b kann für die Zuordnung der Einzelterme $^{1,3}P^0$, D^0, F^0 zu den Grenzen $^2D_{3_2}$ bzw. $^2D_{5_{/2}}$ das Schema von Hund[2]) angenommen werden:

$$\left.\begin{array}{llllll} {}^2D_{3_{/2}}\text{:} & {}^3P_0 & {}^3P_1 & {}^3D_1 & {}^2D_2 & {}^3F_2 \quad {}^3F_3 \\ {}^2D_{5_{/2}}\text{:} & {}^1P_1 & {}^3P_2 & {}^1D_2 & {}^3D_3 & {}^1F_3 \quad {}^3F_4 \end{array}\right\} \quad (4)$$

Bei unserer Absorption findet noch eine Auswahl dahingehend statt, daß — wie in Tl I^b — das liegenbleibende $6\,p$-Elektron lediglich im Zustand $6\,p_{1_2}$ auftritt, da $6\,p_{3_2}$ thermisch bei den angewandten Versuchsbedingungen zu selten erreicht wird. Es sind dadurch nur vier Terme [von den zwölf möglichen (siehe (3)] als Seriengrenzen unserer Absorptionslinien zu erwarten, von denen zwei ($J = 2$ und 3) zu $^2D_{5/2}$, die beiden anderen ($J = 1$ und 2) zur höheren Gruppe mit $^2D_{3_{/2}}$ als Rumpf gehören.

Ein Versuch, die Terme aus (4) zu benennen, die bei Mitwirkung von (jj)-Kopplung als $6\,p_{1/2}$ (im Gegensatz zu $6\,p_{3_{/2}}$) aufgefaßt werden können, liefert:

$$\left.\begin{array}{l} (5\,d)^9\,{}^2D_{5/2} + 6\,p_{1/2} - {}^3P_2 \text{ und } {}^1F_3 \\ (5\,d)^9\,{}^2D_{3/2} + 6\,p_{1/2} - {}^3P_1 \text{ (oder } {}^3D_1) \text{ und } {}^3F_2 \end{array}\right\} \quad (5)$$

bei Annahme von verkehrter Lage der Singulett-Tripletterme, als Präzisierung von (4). Diese vier Terme sind also die Grenzen der in Tl I^c zu erwartenden Absorptionsserien, deren Lage oben zu 155000 bis 188500 cm^{-1} (bezogen auf den Grundzustand des Tl) abgeschätzt wurde.

Anregungsschema. Zu den Termen $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p_{1_{/2}}$ addiert sich in der Absorption, welche die $(5\,d)^{10}$-Schale erfaßte, ein $m\,p$- oder $m\,f$-Elektron. Wir betrachten zunächst den Übergang $5\,d \rightarrow m\,p$.

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **6**, 47, 1930; T. Takamine u. T. Suga, Inst. Phys. and Chem. Research. Sci. Papers **13**, 1, 1930. — [2]) F. Hund, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1927. Fig. 34.

Die J-Zahlen der Terme, die so entstehen, sind aus (3a) ableitbar nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{array}{l} 2 \text{ und } 3 + mp_{1/2,\,3/2} \to J = {}^3/_2,\ {}^5/_2;\ \ {}^1/_2,\ {}^3/_2,\ {}^5/_2,\ {}^7/_2, \\ \qquad\qquad = {}^5/_2,\ {}^7/_2;\ \ {}^3/_2,\ {}^5/_2,\ {}^7/_2,\ {}^9/_2; \\ 1 \text{ und } 2 + mp_{1/2,\,3/2} \to J = {}^1/_2,\ {}^3/_2;\ \ {}^1/_2,\ {}^3/_2,\ {}^5/_2, \\ \qquad\qquad = {}^3/_2,\ {}^5/_2;\ \ {}^1/_2,\ {}^3/_2,\ {}^5/_2,\ {}^7/_2. \end{array}\right\} \quad (6)$$

Optische Kombination vom Grundzustand $^2P^0_{1/2}$ erfolgt zu den Termen mit J-Werten $^1/_2$ und $^3/_2$; also vier Linien ($J = {}^1/_2$) $\to$ ($J = {}^1/_2$) und sieben Linien ($J = {}^1/_2$) $\to$ ($J = {}^3/_2$) sind möglich. Die Angaben von (LS)-Werten zu den Termen mit $m > 7$ in mp ist nicht möglich, weil diese Terme eine vorwiegende (jj)-Kopplung besitzen. Lediglich für $m = 6$, die niedrigste Gruppe angeregter Tl I^c-Terme, könnte man daran denken, (LS)-Symbole zu verwenden.

In der tiefsten Gruppe ist das Pauli-Verbot wirksam, da ein neues äquivalentes Elektron zu dem vorhandenen $6\,p_{1/2}$ aus $5\,d_{3/2}$ gebildet werden konnte. Zwei beliebige $p_{1/2}$-Elektronen können zu $^3P_0$ und $^3D_1$ zusammentreten, für gleiches m fällt bei $(p_{1/2})^2$ der Term $^3D_1$ aus. Bei uns fallen also die Terme aus, die aus $(5\,d)^9\,{}^2D_{3/2,\,5/2} + (6\,p_{1/2})^2\,{}^3D_1$ gebildet werden. In (jj)-Kopplung sind das:

$$^2D_{3/2,\ 5/2} + {}^3D_1 \to J = {}^1/_2,\ {}^3/_2,\ {}^5/_2;\ \ {}^3/_2,\ {}^5/_2,\ {}^7/_2.$$

Bei dieser Gruppe sind drei Terme (mit $J = {}^1/_2$ oder $^3/_2$), die wir oben als durch Absorption erreichbare Terme mitgezählt haben. Es bleiben also von der niedrigsten Gruppe acht Terme (drei mit $J = {}^1/_2$ und fünf mit $J = {}^3/_2$) übrig, die Absorptionslinien erzeugen können, für jedes höhere mp ($m > 7$) in $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp$ sind elf Absorptionslinien zu erwarten.

Der Abschätzung nach haben wir auf den Aufnahmen gerade die Terme der niedrigsten Gruppe erfaßt. Die Terme dieser Gruppe $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,(6\,p)^2$ sind auch ableitbar, indem man zunächst $(6\,p)^2$ zusammenfaßt und ein d-Elektron [für $(5\,d)^9$] hinzufügt,

$$(6\,p)^2 + d \to {}^3P_{0,1,2};\ {}^1D_2;\ {}^1S_0 + d_{3/2,\,5/2} = {}^{4,2}P, D, F;\ {}^2S, P, D, F, G;\ {}^2D.$$

Von diesen Termen fehlt ein Teil in der Absorption, da das unveränderte $6\,p$-Elektron nur in $J = {}^1/_2$ auftritt. Es sind nur die Terme aus $(6\,p)^2$ für $(6\,p_{1/2}\,6\,p_{1/2})$ und $(6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2})$ erreichbar. Nach den Ableitungen in Tl I^b fallen dadurch die Terme $(6\,p)^2$, $^3P_2$ und $^1S_0$ fort. Es bleiben übrig:

$$(6\,p)^2 + d \to {}^3P_{0,1} \text{ und } {}^1D_2 + {}^2D_{5/2,\,3/2}.$$

Die Einzelzuordnung von (LS)-Multiplettermen zu diesem Teil der Gruppe $(6\,p)^2$ ist nicht durchführbar, bevor die relative Lage der Terme

bekannt ist. Diese Terme setzen sich zusammen aus $(6\,p)^2$, das ein normales Multiplett bildet, und $(5\,d)^9$, dessen Terme ${}^2D_{5/2,\,3/2}$ ein verkehrtes Dublett bedeuten, so daß nicht abzusehen ist, ob die Terme aus der Gesamtkonfiguration $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,(6\,p)^2$ in ein verkehrtes oder ein regelrechtes (oder partiellverkehrtes) Multiplett aufspalten.

Wir zählen deshalb die aus $({}^3P_{0,1};\ {}^1D_2) + {}^2D$ entstehenden Terme lediglich nach den resultierenden J-Werten ab:

$$ {}^2D_{5/2,\,3/2} + \begin{cases} {}^3P_0 \to J = {}^5/_2,\ {}^3/_2, \\ {}^3P_1 \to J = {}^7/_2,\ {}^5/_2,\ {}^3/_2;\quad {}^5/_2,\ {}^3/_2,\ {}^1/_2, \\ {}^1D_2 \to J = {}^9/_2,\ {}^7/_2,\ {}^5/_2,\ {}^3/_2,\ {}^1/_2;\quad {}^7/_2,\ {}^5/_2,\ {}^3/_2,\ {}^1/_2. \end{cases} $$

Für die optische Kombination mit dem ${}^2P^0_{1/2}$ Grundterm des Tl sind von den genannten Termen nur die mit Quantenzahlen $J = {}^1/_2$ und ${}^3/_2$ ($\Delta J = 0, 1$) erlaubt, also acht Linien.

Man erhält also das gleiche Ergebnis für die Zahl der Absorptionslinien aus dem Verfahren, zuerst die Grenzterme $(5\,d)^9\,(6\,s)\,6\,p_{1/2}$ zu bilden, zu diesen $m\,p$ hinzuzufügen und schließlich das Pauli-Prinzip anzuwenden, wie aus der letzten Bestimmungsart, zuerst das Pauli-Prinzip für $(6\,p)^2$ anzusetzen, dann $(6\,p_{3/2})^2$ auszuschließen und endlich $(5\,d)^9\,(6\,s)^2$ hinzuzufügen.

Die Terme, die aus dem Übergang

$$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p \to (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,m\,f$$

entstehen, wollen wir hier nicht betrachten, weil sie vermutlich sehr viel weniger intensive Linien ergeben. Dies wird aus der Analogie zum Hg I[b]-Spektrum geschlossen, wo die Übergänge $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 \to (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,f$ ganz beträchtlich weniger intensiv (mehr als eine Zehnerpotenz) auftraten als die Linien aus $(5\,d)^{10}\,(6\,s) \to (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p$.

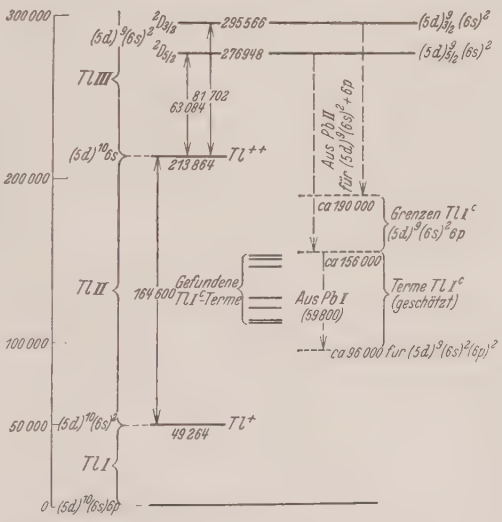

Fig. 2. Lage der Terme des Tl I[c] und seiner Grenzen nach der Abschätzung aus „benachbarten" Spektren.

Diffusität der Terme. Die Beobachtung ergab, daß die im Gebiet 1000 bis 600 Å auftretenden Absorptionslinien von sehr verschiedener Schärfe sind: zwei sind sehr scharf, die übrigen breit und verwaschen. Als Deutung für dies Verhalten ist wie beim Tl I^b-Spektrum die unterschiedliche Lebensdauer der angeregten Terme anzunehmen, die durch die Möglichkeit eines Zerfalls in ein Ion und ein Elektron bedingt wird.

Infolge der Lage der I^c-Terme über den Grenzen sowohl des Tl I als auch des Tl I^b-Spektrums ist an einen Zerfall in die Kontinua über diesen beiden Seriengrenzen zu denken. Da die I^b-Grenzen nur um 2 bis 8 Volt niedriger liegen als die beobachteten I^c-Terme, die Tl I-Grenze dagegen um 9 bis 14 Volt niedriger, wäre aus rein energetischen Gründen der Zerfall in das I^b-Kontinuum bevorzugt; denn mit wachsender Höhe über der Seriengrenze nimmt meistens die Intensität des Kontinuums ab, die für die Zerfallsgeschwindigkeit einen Faktor bildet.

Dieser Zerfall würde nach dem Schema erfolgen:

$$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp \rightarrow (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + \text{Elektron}.$$

Da die beobachtete Diffusität der I^c-Terme keine monotone Funktion ihrer energetischen Lage über den I^b-Grenzen ist, müssen noch besondere Auswahlregeln aus den Symmetriebedingungen für die Diffusität maßgebend sein. Diese Symmetrieeigenschaften sind nach Shenstone[1]) die Quantenzahlen L, S, J und die Spiegelungseigenschaft „gerade" (bzw. „ungerade"), derart, daß Terme jenseits einer Grenze dann zerfallen, wenn zu dieser Grenze Serien diskreter Terme von gleicher Symmetrie konvergieren. Wir untersuchen deshalb die Eigenschaften der Serien, die zu den Tl I^b-Grenzen $(5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p$ laufen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + ms \rightarrow \text{„ungerade" Terme } m\,{}^{2,4}P^0, \\ \text{II.} & (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + mp \rightarrow \text{„gerade" Terme } m\,{}^{2,4}S,\ m\,{}^{2,4}P,\ m\,{}^{2,4}D, \\ \text{III.} & (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + md \rightarrow \text{„ungerade" Terme } m\,{}^{2,4}P^0,\ mD^0 \text{ und } mF^0, \\ \text{IV.} & (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + mf \rightarrow \text{„gerade" Terme } m\,{}^{2,4}D,\ mF,\ mG. \end{array}\right\} \quad (7)$$

Andererseits sind sämtliche durch Absorption in Tl I^c erreichbaren Terme gerade Terme:

$$5\,d^9\,(6\,s)^2\,6\,p + mp \rightarrow {}^{2,4}S,\ P,\ D,\ F$$

oder

$$5\,d^9\,(6\,s)^2\,6\,p + mf \rightarrow {}^{2,4}S,\ P,\ D,\ F.$$

---

[1]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.

Zu allen diesen „geraden" Serien in Tl I^c sind „gerade" Serien mit gleichen L-Werten (und gleicher Multiplizität) aufzufinden, die nach (7) zu den dicht unter den Termen liegenden Tl I^b-Grenzen konvergieren. Für die unterschiedliche Diffusität der Terme des Tl I^c ist also auf diesem Wege keine Ursache in einer Verschiedenheit der Symmetriezahlen aufzuweisen.

Es scheint demnach eine „Autoionisation" durch Zerfall ins I^b-Kontinuum überhaupt nicht häufig stattzufinden — jedenfalls scheint sie nicht die Diffusität der I^c-Terme zu beherrschen. Wir müssen deshalb die Bedingungen untersuchen, die einen Zerfall ins Kontinuum der entfernteren Seriengrenze (Tl I) ermöglichen nach:

$$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp \rightarrow (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + \text{Elektron}.$$

Zur Grenze $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,{}^1S_0$ (Grundterm des Tl^+) laufen die Serien:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + ms \text{ — „gerade" } m\,{}^2S\text{-Terme,} \\ \text{II.} & (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + mp \text{ — „ungerade" } m\,{}^2P^0\text{-Terme,} \\ \text{III.} & (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + md \text{ — „gerade" } m\,{}^2D\text{-Terme,} \\ \text{IV.} & (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + mf \text{ — „ungerade" } m\,{}^2F^0\text{-Terme.} \end{array}\right\} \quad (8)$$

Die in Absorption in Tl I^c erreichbaren „geraden" Terme finden also nur „gerade" mS- und mD-Terme unterhalb der Seriengrenze vor. Lediglich mS- und mD-Terme des Tl I^c können also in dies Kontinuum zerfallen und diffus werden, die mP- und mF-Terme sind beträchtlich stabiler und bleiben scharf, weil lediglich mP^6- und mF^0-Terme zur Grenze $^1S_0$ konvergieren.

Nach dem Auftreten relativ scharfer Linien in unserem Gebiet scheinen die Tl I^c-Terme mit Vorzug in den Grundzustand des Tl-Ions zu zerfallen, viel weniger schnell in den energetisch näher gelegenen, angeregten Term des Ions. Aus dem Vergleich der Zerfallsmöglichkeiten:

$$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp \begin{cases} \rightarrow (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + \text{Elektron} \\ \rightarrow (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + \text{Elektron} \end{cases}$$

sind die Elementarprozesse beider Umlagerungen erkennbar: Bei der Bildung von $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ Tl^+ wird das mp- (oder $6\,p$)-Elektron abdissoziiert und das diesem benachbarte $6\,p$- (oder mp)-Elektron fällt in die $5\,d$-Schale zurück. Bei der Bildung von $(5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p$ müßte hingegen mit der Abtrennung des mp-Elektrons ein $6\,s$-Elektron [der abgeschlossenen $(6\,s)^2$-Schale] in die $5\,d$-Schale übergehen, während $6\,p$ unverändert bleibt; hierbei können auch die Bewegungen von $6\,s$ und mp vertauscht angenommen werden. Es ist plausibel, daß die Kopplung zwischen $6\,s$ und mp viel geringer ist als zwischen $6\,p$ und mp, daß also ein Simultansprung unter

Bildung von $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ häufiger auftreten kann als ein solcher, der zu $(5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p$ führt.

Dieses Verhalten, das aus den beobachteten Termschärfen abgeleitet werden kann, wird auffallend bei einem Vergleich mit dem Hg I^b-Spektrum. Dort findet mit Sicherheit der Zerfall $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mp \rightarrow (5\,d)^{10}\,6\,s$ + Elektron statt; ein anderer ist energetisch nicht möglich. Die Kopplung zwischen $6\,s$ aus $(6\,s)^2$ und mp ist also hinreichend stark zum Zerfall durch Autoionisation. Allerdings ist bei Hg I^b der energetische Bereich für die diffusen Terme über der Ionisierungsgrenze geringer als in Tl I^c.

Es geht aus der Verschiedenheit der Diffusität ferner hervor, daß die I^c-Terme der Gruppe $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,(6\,p)^2$ noch recht gut die Eigenschaften L (nach LS-Kopplung) zeigen, denn für die reinen J-Zahlen der Terme wäre keine Verschiedenheit der Zerfallsgeschwindigkeit in das Kontinuum des Tl I (oder Tl I^b) ableitbar.

Anhang: Beziehung des Tl I^c*-Spektrums zu den Termen aus der „ultraweichen" Röntgenstrahlung.*

Das Absorptionsspektrum des Tl-Dampfes ist in dieser Untersuchung experimentell soweit verfolgt worden, daß gerade der *Anschluß von den neuen Termen zu den von Siegbahn und Magnusson*[1]) *soeben aus den „ultraweichen" Röntgenspektren aufgefundenen Termen hergestellt wird.*

Die Festlegung der Terme der O-Schale des Tl-Metalls wurde dort so ausgeführt, daß die Energiewerte der Linien $N - O$ von dem Werte des N_{VI}-Niveaus subtrahiert wurden. Der Absolutwert des N_{VI}-Niveaus seinerseits wurde aus dem Anschluß der $(N - M)$-Übergänge an eine Kante des Röntgenabsorptionsspektrums gewonnen. Es geht also in die Berechnung der Energie der O-Terme die gesamte Unsicherheit ΔE ein, die in der Vermessung des viel höheren Energiebetrages der kurzwelligen Kante besteht.

Nach Siegbahn und Magnusson[1]) haben die Tl-Linien die Energiewerte:

	ν/R	cm^{-1}	Optische Bezeichnung
$N_{VI} - O_V$	8,062	884 720	$4\,f_{5/2} - 5\,d_{5/2}$
$N_{VI} - O_{IV}$	7,901	867 000	$4\,f_{5/2} - 5\,d_{3/2}$
$N_{VII} - O_V$	7,740	849 330	$4\,f_{7/2} - 5\,d_{5/2}$

Diese Differenzen werden an den Absolutwert für das N_{IV}-Niveau von $\nu/R = 8{,}70$ angeschlossen; für den Wert dieses Terms hatte Coster[2])

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **89**, 559, 1934. — [2]) D. Coster, Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik II, S. 2058ff.

den Betrag $\nu/R = 10{,}0$ aufgefunden. Wir stellen die Werte, die Siegbahn und Magnusson aus dem Anschluß an $\nu/R = 8{,}70$ ableiten, denen gegenüber, die unter Benutzung von Costers $\nu/R = 10{,}0$ folgen:

	ν/R Siegbahn	ν/R Coster
N_{VI}	[8,70]	[10,00]
N_{VII}	8,38	9,68
O_{IV}	0,81	2,11
O_V	0,65	1,95

		Nach Siegbahn cm^{-1}	Nach Coster cm^{-1}
O_{IV}	$(5\,d)^9_{3/2}$	88 890	231 550
O_V	$(5\,d)^9_{5/2}$	71 330	213 990
$\Delta\nu$		17 560	

Diese Termwerte bedeuten die Energiebeträge, die erforderlich sind, um ein Elektron aus der $(5\,d)^{10}$-Schale in den Zustand eines „Leitungselektrons" im Tl-Metall überzuführen, wobei das eine Mal eine $(5\,d)^9_{3/2}$-, das andere Mal eine $(5\,d)^9_{5/2}$-Schale zurückbleibt.

Es ist nun von Interesse, einen Vergleich dieser Zahlen mit den Werten durchzuführen, die sich für die Überführung eines Elektrons von den gleichen Stellen der $(5\,d)^{10}$-Schale nach den optischen Niveaus des gasförmigen Atoms ergeben, denn die Zustände erlaubter kinetischer Energie im Kristallgitter entsprechen nach der Sommerfeldschen Theorie der Metalle angenähert den ersten freien Quantenbahnen über der Atom-Oberfläche im Gaszustand.

Die Ionisierungsgrenzen für die Ablösung eines $5\,d$-Elektrons aus dem neutralen Atom berechneten wir zu 155700 bis 188400 cm^{-1}, also zu 80000 bis 100000 cm^{-1} höher als die Werte, die Siegbahn und Magnusson angeben. Die Ionisierung des Atoms entspricht aber auch nicht dem Auftreten der Röntgenabsorptionskante, denn in dieser wird das Elektron aus tieferer Schale nicht ins Unendliche, sondern ins Niveau der Leitungselektronen befördert. Die ersten Linien fanden wir für den Übergang $5\,d_{5/2} \rightarrow 6\,p$ im Atom bei 113000 und 113500 cm^{-1}, und dieser Wert ist mit 88890 bzw. 71330 cm^{-1} im festen Metall zu vergleichen.

Die Diskrepanz von 24000 cm^{-1} kann reell sein, sie wäre dann ein Maß für die Verschiedenheit, welche die freien Elektronenbahnen im Atom und die Zustände im Metall aufweisen. Die Beobachtungsgenauigkeit der Röntgenterme reicht aber nicht hin, um diese Differenz zu sichern. In dem als Bezugsniveau verwendeten N_{VI}-Term von Siegbahn brauchte nur ein Fehler von 0,22 ν/R enthalten zu sein, um die Differenz zum Verschwinden zu bringen. Dann würde $N_{VI} = 8{,}92\ \nu/R$ — gegenüber dem Wert 8,70 von Siegbahn und dem Wert 10,0 von Coster — betragen.

Die Aufspaltung der Niveaus $^2D_{3/2} - {}^2D_{5/2}$ in $(5\,d)^9\,(6\,s)^2$ des Tl^{++} beträgt 18618 cm^{-1}; die entsprechenden Niveaus $O_{IV} - O_V$ sind 17560 cm^{-1} voneinander getrennt. Daß die Anregung $(5\,d)^{10}\,6\,s \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2$ in Tl III Energiewerte $\Delta\,\nu = 63084$ bzw. 81702 cm^{-1} erfordert gegenüber $O_V = 71330$ und $O_{VI} = 88890$ cm^{-1}, ist eine nahe Übereinstimmung, die vielleicht auf Zufall beruht. Denn die freien, zweifach positiv geladenen Ionen weisen wohl ein stark von den Metallionen im Gitter abweichendes Feld auf, auch wenn im Tl-Kristall zwei Elektronen als Leitungselektronen abgespalten sein sollten.

Die Genauigkeit der Werte, die für einen solchen Vergleich der Atome und der festen Metalle nötig ist, kann kaum aus kurzwelligen Röntgenspektren gewonnen werden. Es wurden deshalb Versuche eingeleitet, um die Absorptionsspektren der Metalle, die den I^b- bzw. I^c-Spektren der Atome entsprechen, direkt aufzunehmen.

Lebenslauf

Ich, Wilhelm Demeter, wurde am 10. Juli 1909 als Sohn des damaligen Bezirksingenieurs Dipl.-Ing. A. Demeter in Schongau am Lech geboren. 1915 trat ich in die Vorschule, 1918 in die Sexta des Helmholtz-Real-Gymnasiums zu Berlin-Schöneberg ein, das ich im Herbst 1927 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich war dann ein Jahr als Hochschulpraktikant in der Industrie tätig. Oktober 1928 bis Oktober 1929 studierte ich allgemeinen Maschinenbau an der Technischen Hochschule Charlottenburg. Anschließend widmete ich mich an der Universität Berlin dem Studium der Physik, Chemie und Mathematik. Von Ostern 1932 bis Juli 1933 arbeitete ich im Physikalischen Institut der Universität Berlin bei Herrn Prof. P. Pringsheim experimentell an einem optischen Problem, anschließend im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. H. Beutler an vorliegender Arbeit.

Herrn Dr. H. Beutler danke ich bestens für die Anregung zu der Arbeit und die Unterstützung bei der Durchführung.